Chemie

Ueber einige neue Hydrazine und isomere Stoffe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
bei der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Maria von Loesch
aus Stephansdorf in Schles.

Promotion: 8. November 1933

Breslau 1933

Gatzer & Hahn, Graphische Werkstätten, Schramberg (Württemberg)

Allgemeiner Teil.

Bei pharmakologischen Untersuchungen, welche die Auffindung eines Chemo-therapeutikums gegen Tuberkulose bezweckten [1]), hatte es sich gezeigt, daß Benzol-azo- und Hydrazopyridine eine spezifisch abtötende Wirkung gegen Tuberkelbazillen besaßen, und daß dieselbe durch Einführen von Nitrogruppen in den Benzolkern gesteigert wurde. Da es von Wichtigkeit war zu prüfen, ob der gleiche oder ein ähnlicher Effekt durch Einführen anderer Substituenten zweiter Ordnung erzielt werden könne, gewannen Derivate des Phenylhydrazins mit Substituenten zweiter Ordnung in p-Stellung ein gewisses Interesse. Ich stellte mir die Aufgabe, solche Substanzen aufzubauen. Jede Säure- oder Hydroxylgruppe verhindert den pharmakologischen Effekt; ich beschloß daher zunächst mit der Darstellung des p-Nitril-Phenyl-hydrazins zu beginnen.

Das p-Nitranilin, das mir als Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, ließ sich nach der schon im Jahre 1885 von Sandmeyer [2]) gegebenen Vorschrift bequem diazotieren und durch Eingießen in eine Kupfercyanürlösung in das Nitril überführen. Isoliert wurde dieses durch Wasserdampf-Destillation nach Bogert und Kohnstamm [3]). Die Ausbeute sowie der Schmelzpunkt des Nitrils stimmen mit den Angaben der Letzteren überein.

Die Reduktion zum Amino-nitril ist mit den verschiedensten Mitteln durchgeführt worden. Mit Zinnchlorür nach Bogert und Hand [4]) gelingt sie ohne Schwierigkeit. Man kann die Reduktionslösung auf 70—80 ° erwärmen, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen. Zur Diazotierung des Amins und Reduktion der Diazoverbindung zum Hydrazin arbeitete ich nach der klassischen Vorschrift von E. Fischer [5]). Sie verlief ohne Schwierigkeiten.

---

[1]) E. Hesse u. G. Meissner, Arch. exper. Pathol. Pharmokol. **159**, 676 (1931).

[2]) T. Sandmeyer, B. **18**, 1492 (1885).

[3]) M. T. Bogert u. L. Kohnstamm, Am.Soc. **25**, 478 (1903), C. **1903** (2) 113.

[4]) M. T. Bogert u. W. F. Hand, Am.Soc. **24**, 1033 (C. **1903**) (1) 174.) M. T. Bogert u. H. T. Beans, Am.Soc. **26**, 469 (C. **1904** (2) 101).

[5]) E. Fischer, A. **190**, 78 (1887).

Das entstandene Hydrazin ist ein gut krystallisierender, ziemlich haltbarer Körper vom Schmelzpunkt 94°.

Weiterhin kam von p-substituierten Hydrazinen besonders der Phenylhydrazin-p-carbonsäure-ester in Betracht. Zu seiner Darstellung ging ich vom p-Aminobenzoesäure-ester aus, der sich nach der Fischerschen Methode leicht in das Hydrazin überführen läßt. Auch dieses Hydrazin ist als freie Base ein schöner, krystallisierter, jahrelang fast unzersetzt haltbarer Stoff.

Bei den pharmakologischen Untersuchungen hatte es sich gezeigt, daß neben den typischen Substituenten zweiter Ordnung auch Alkylgruppen mit ungrader Kohlenstoffzahl eine gewisse günstige Wirkung hatten. Deshalb wollte ich ein Hydrazin mit einer langen, ungraden Kette in p-Stellung aufbauen und zwar das p-Heptyl-phenylhydrazin. Ich ging vom p-Heptyl-anilin aus, das ich nach einer von Louis[1]) für die Gewinnung von p-Propyl-anilin gegebenen Vorschrift durch Kondensation von Anilin und Heptyl-alkohol mittelst Chlorzink im Rohr bei 260° darstellte. Die Abtrennung der Base aus dem Reaktionsgemisch gelang in schlechter Ausbeute durch fraktionierte Destillation und Reinigung über das schwefelsaure Salz.

Die Darstellung des Hydrazins nach Fischer verlief einmal mit leidlicher Ausbeute; beim zweiten Mal erhielt ich scheinbar unter den gleichen Bedingungen nur Zersetzungsprodukte.

Das Hydrazin ist als salzsaures Salz ein beständiger Körper, als freie Base jedoch so zersetzlich, daß mir seine Reindarstellung nicht gelang.

Da die inzwischen in Angriff genommenen Arbeiten auf einem andern Gebiet mehr Erfolg zu versprechen schienen, habe ich mich mit dem Heptyl-phenylhydrazin nicht weiter beschäftigt.

Wie Decker[2]) und Marckwald[3]) feststellten, verhält sich der Pyridinring in mancher Beziehung wie ein Benzolring mit einem Substituenten zweiter Ordnung. Es lag daher nahe, auch bei 4-Pyridin- und Chinolin-derivaten in pharmakologischer Beziehung ein den entsprechenden Nitro-benzol-derivaten ähnliches Verhalten anzunehmen.

Es war deshalb von besonderem Interesse die Wirksamkeit von 4-Chinaldin-hydrazin, seinem Methoxy- und Aethoxy-

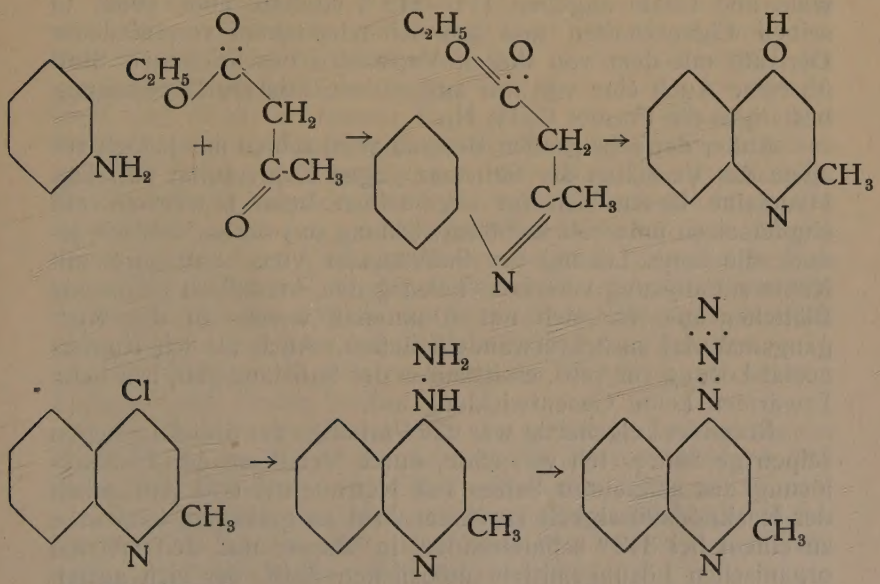
[1]) E. Louis, B. 16, 105 (1883).
[2]) H. Decker, Journ. prakt. Chem. 2, 45, 52 (1892).
[3]) W. Marckwald, B. 26, 2187 (1893), B. 27, 1317 (1894).

derivat kennen zu lernen. Diese Stoffe waren wegen ihrer leichteren Zugänglichkeit den entsprechenden Chinolin-hydrazinen vorzuziehen.

Außerdem bot sich hier noch Gelegenheit zu einer andern interessanten Untersuchung.

Das 4-Pyridyl-azid besitzt eine deutliche, wenn auch schwache lokal-anästhetische Wirkung, und es lag nahe, nun auch die Chinaldin-hydrazine in die Azide überzuführen, um diese auf ihre lokal-anästhetische Wirkung prüfen zu lassen.

Das 4-Chinaldyl-hydrazin, das ich zunächst darstellen wollte, ist im Jahr 1900 von Marckwald und Chain [1]) beschrieben worden. Zu seiner Gewinnung kondensierte ich nach der von Conrad und Limpach [2]) stammenden Vorschrift Anilin und Acetessigester zu Phenyl-amino-crotonsäure-ester. Letzterer wurde nach der gleichfalls von Conrad und Limpach stammenden, von Stark [3]) verbesserten Methode in 4-Oxychinaldin übergeführt. Später arbeitete ich nach dem im Jahre 1928 veröffentlichten Patent von L. Limpach [4]). Die dort angewandte Kondensation



1) W. Marckwald u. M. Chain, B. **33**, 1898 (1900).
2) M. Conrad u. L. Limpach, B. **20**, 944 (1887).
3) O. Stark, B. **40**, 3431 (1907).
4) L. Limpach, D.R.P. **455387**, (C. **1928** (1) 2667.) B. **64**, 969 (1931).

des Phenyl-amino-crotonsäure-esters durch Erhitzen in Paraffinlösung führt vor allem bei den p-Methoxy- und Aethoxyderivaten zu guten Erfolgen.

Der Ersatz der Oxy- durch die Chlorgruppe ließ sich bei 4-Oxy-chinaldin mit Phosphor-pentachlorid [1]), bei den Methoxy- und Aetoxykörpern mit Phosphor-oxy-chlorid [2]) ohne Schwierigkeiten durchführen.

Um das Chlor durch den Hydrazinrest zu ersetzen, hatten Marckwald und Chain das 4-Chlor-chinaldin im Bombenrohr mit Hydrazinhydrat erhitzt. Sie erhielten einen Stoff, der sich durch auffallende Beständigkeit und außerordentlich gutes Krystallisationsvermögen auszeichnet. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{11}N_3$ des erwarteten Hydrazins und auch die Stickstoffbestimmungen, die vom salzsauren Salz, vom Pikrat, der Benzyliden-, Brenztraubensäure- und Phenyl-senfölverbindung gemacht wurden, ergaben richtige Werte.

Das von mir unter den gleichen Bedingungen erhaltene Produkt hatte zwar den Schmelzpunkt 122° statt wie Marckwald und Chain angeben 117—118°, stimmte aber sonst in seinen Eigenschaften und den Schmelzpunkten verschiedener Derivate mit dem von diesen Verfassern beschriebenen Stoff überein. Auch eine von mir ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $C_{10}H_{11}N_3$.

Außer der sehr großen Beständigkeit schien mir jedoch vor allem das Verhalten der Substanz gegen Kupfersulfat auffällig. Hydrazine lassen sich im allgemeinen beim Erwärmen mit Kupfersalzen unter Stickstoffentwicklung oxydieren. Als ich jedoch die konz. Lösung der Substanz in verd. Salzsäure mit Kupfersulfatlösung versetzte, fielen grüne, metallisch glänzende Blättchen aus, die sich mit Ammoniak wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln ließen. Auch als ich Kupferacetat-Lösung zur verd. essigsauren der Substanz gab, trat beim Erwärmen keine Gasentwicklung auf.

Besonders eigenartig war das Verhalten der Substanz gegen salpetrige Säure. Ich versuchte, durch Versetzen der Eisessiglösung des salzsauren Salzes mit Natriumitrit und Aufkochen der Reaktionsflüssigkeit zu einem Azid zu gelangen, kam aber zu einem bei 342° schmelzenden, in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Stoff, der sich auffälligerweise dagegen in Natronlauge löste. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_8N_4$ des erwarteten Azids.

[1]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **20**, 962 (1887).
[2]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **21**, 1651 (1888).

Um das 6-Methoxy-4-hydrazino-chinaldin darzustellen, erhitzte ich das entsprechende Chlorderivat mit Hydrazinhydrat und Alkohol auf dem Wasserbade, da ich fürchtete, daß das Hydrazinhydrat bei 150° eine Verseifung der Methoxygruppe bewirken könnte.

Das so erhaltene Hydrazin war weit weniger beständig als der von Marckwald und Chain hergestellte Körper. Mit Kupfersulfat-Lösung gab es Gasentwicklung und ließ sich in Eisessiglösung mit Natriumnitrit in ein normales Azid überführen.

Letzteres bildet ein bei 103° schmelzendes Hydrat, hat besonders beim Erhitzen einen typischen, dumpfen Geruch, löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln und nicht in Natronlauge.

Dieses auffällig verschiedene Verhalten der Hydrazine und vor allem auch der Azide ließ mich vermuten, daß beim Erhitzen des 4-Chlorchinaldins mit Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° kein normaler Ersatz des Halogens durch den Hydrazinrest stattgefunden hatte.

Um dies zu beweisen erhitzte ich auch das 4-Chlorchinaldin wie das entsprechende Metoxyderivat mit Hydrazinhydrat und Alkohol auf dem Wasserbad. Wie zu erwarten, erhielt ich so ein Hydrazin, das in seinen Eigenschaften mit dem von Marckwald und Chain erhaltenen Stoff nicht übereinstimmte. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt bei 122°, der meiner Substanz bei 200° unter vorherigem Sintern bei 170°. Dieses vorzeitige Sintern scheint mir nicht durch Uneinheitlichkeit des Hydrazins hervorgerufen zu sein, zumal sich das Verhalten des Stoffes durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht änderte und die Analyse für die Formel $C_{10}H_{11}N_3$ stimmende Werte ergab. Das Hydrazin scheint bei 170° in den krystallinisch-flüssigen Zustand überzugehen, um dann bei 200° endgültig zu schmelzen.

Zu ähnlichen Resultaten führte der Vergleich der übrigen Eigenschaften beider Stoffe.

Mit Kupfersulfatlösung gab eine neutrale Lösung meines Hydrazins in der Wärme eine lebhafte Stickstoffentwicklung. Mit Zinks und Salzsäure ließ es sich reduzieren. Ich kam so zum 4-Amino-chinaldin, das ich durch Mischschmelzpunkt als solches identifizieren konnte. Eine Reduktion des Stoffes von Marckwald und Chain gelang mir nicht.

Die Schmelzpunkte der Pikrate und der Benzylidenverbindungen lagen bei ganz verschiedenen Temperaturen.

Das aus meinem Hydrazin mit Natriumnitrit erhaltene Azid hatte ähnliche Eigenschaften wie das Methoxyazid. Ein Versuch,

dasselbe durch Kochen mit konz. Salzsäure abzubauen, glückte nicht. Bei einstündigem Kochen auf dem Drahtnetz war die eingetrenene Zersetzung nur gering.

Jedenfalls ergab der Vergleich der beiden Stoffe $C_{10}H_{11}N_3$, daß der in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade dargestellte den Eigenschaften eines Hydrazins in weit höherem Maße entsprach als der von Marckwald und Chain. Letzterer ähnelte dafür in seinem Verhalten dem eines o- oder peri-Diamins. Als solches konnte er wohl die Fähigkeit besitzen, mit salpetriger Säure ein hochschmelzendes, triazolähnliches Derivat zu bilden, und auch seine Widerstandsfähigkeit gegen Oxydations- und Reduktionsmittel war so verständlich.

Um diese Neigung zu o-Kondensationen auch an anderen Beispielen nachzuweisen, erhitzte ich den Stoff von Marckwald und Chain mit Eisessig. Nach 7 Stunden hatte, wie die Analyse ergab, Kondensation unter Austritt von zwei Molekülen Wasser stattgefunden. Es war also ein Ring gebildet worden. Mit Benzoylchlorid gab das eventuelle Diamin eine Monobenzoyl-Verbindung, die vor dem Schmelzen lebhaft Gas entwickelte. Vielleicht wurde auch hier unter Wasserabspaltung ein Ring geschlossen.

Mit dem Verhalten als o-Diamin war allerdings die große Luftbeständigkeit des Stoffes von Marckwald und Chain nicht in Einklang zu bringen.

Trotzdem mußte ich zunächst annehmen, daß sich analog dem Verhalten des Phenylhydrazins, welches sich beim Erhitzen mit Salzsäure in p-Phenylendiamin umlagert, 3-4-Diaminochinaldin gebildet habe. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine der Aminogruppen des Hydrazinrestes nach der 3-Stellung des Chinaldin-moleküls gewandert sei, war jedenfalls bedeutend größer als die, daß eine Umlagerung nach der peri-Stellung stattgefunden habe.

Um ein weiteres Beispiel für die Bildung eines solchen Diamins zu erhalten, ließ ich nun auch auf Methoxy-chlor-chinaldin Hydrazinhydrat bei 150° in der Bombe einwirken. Ohne daß die befürchtete Verseifung eintrat, erhielt ich in guter Ausbeute eine dem Methoxy-hydrazin isomere, dem Stoff von Marckwald und Chain in den Eigenschaften entsprechende Substanz.

Als ich sie jedoch mit Natriumnitrit umsetzte, kam ich nicht zu dem erwarteten, hochschmelzenden Triazol, sondern zu einem Stoff, der sich weder in verdünnter Salzsäure noch in Natron-

lauge löste. Er schien äußerst schwach basischen Charakter zu haben, denn er löste sich zwar in konz. Salzsäure auf, kam aber auf Zusatz von Wasser sofort wieder als freie Base heraus. Als ich ihn mit Salzsäure kochte, ging er allmählich unter Gelbfärbung in Lösung, ließ sich aber mit Natronlauge nicht mehr ausfällen. Durch Zusatz von Essigsäure zu der alkalischen Lösung isolierte ich schließlich den gesuchten, hochschmelzenden, triazol-ähnlichen Stoff.

Eine weitere Untersuchung dieses merkwürdigen Verhaltens ergab, daß auch das aus p-Chorchinaldin erhaltene Diamin mit salpetriger Säure zunächst einen solchen niedrig-schmelzenzenden Körper bildet. Da er jedoch in Eisessig sehr viel leichter löslich ist als die entsprechende Methoxy-Verbindung, lagert er sich beim Kochen der Reaktionsflüssigkeit sofort in den hochschmelzenden um. Den niedrig-schmelzenden Stoff konnte ich jedoch quantitativ gewinnen, indem ich Natriumnitrit in der Kälte auf die essigsaure oder verd. salzsaure Lösung des Diamins einwirken ließ. Seine Analyse zeigte, daß gleichfalls ein Stoff der Zusammensetzung $C_{10}H_8N_4$ vorlag.

Diesen niedrigschmelzenden Stoff möchte ich „Azimido-chinaldin I", den hochschmelzenden, triazolähnlichen „Azimido-chinaldin II" nennen.

Eine Vorstellung von der Konstitution des Azimido-chinaldins I konnte ich mir zunächst nicht machen. Nach Beobachtungen, die Stark[1]) am 3-Amino-chinaldin gemacht hatte, war eine Kondensation der salpetrigen Säure mit der 3-Amino- und der Methylgruppe des eventuellen 3-4-Diaminochinaldins nicht anzunehmen.

Zunächst wollte ich an neuem Tatsachenmaterial noch einmal den Verlauf der beschriebenen Reaktionen studieren. Die aus diesem Grunde hergestellten Derivate des 6-Aethoxy-chinaldins, sowohl die der Hydrazin- als auch der Diaminreihe, zeigten in ihrem Verhalten nichts wesentlich Neues. Sie lösten sich in allen Lösungsmitteln schwerer als die entsprechenden des Methoxy-chinaldins und Chinaldins.

Das Aethoxyhydrazin ist sehr zersetzlich. Ich konnte es als freie Base nicht zur Analyse bringen. Auch das aus verd. Alkohol krystallisierende Hydrat war, wie die Analyse zeigt, nicht rein zu erhalten. Beim Umkrystallisieren des noch Hydrazin-

[1]) O. Stark u. F. Hoffmann, B. 46, 2698 (1913).

hydrat enthaltenden Rohprodukts aus Essigester erhielt ich merkwürdigerweise einen Stoff, dessen Analyse auf ein Diacetat stimmte. Scheinbar ist der Essigester durch das Hydrazinhydrat verseift worden. Ich konnte das Salz mit Natronlauge in das Hydrat zurückverwandeln. Mit Natriumnitrit ließ es sich in das Azid überführen. Dieses ist aus Alkohol umkrystallisierbar, verliert leicht den dabei aufgenommenen Krystallalkohol und gibt dann eine auf $C_{12}H_{12}N_4O$ stimmende Analyse.

Das aus dem Diamin mit salpetriger Säure gewonnene Produkt wird gleich über seinem Schmelzpunkt wieder fest, wahrscheinlich unter Umlagerung in den hochschmelzenden Körper.

Zur Gewinnung des Hydrazins und Diamins war ein längeres Erhitzen mit Hydrazinhydrat erforderlich als zur Darstellung der entsprechenden Methoxy-chinaldine und Chinaldine.

Das Eintreten der Reaktion, die sich bei der Bildung des Stoffes von Marckwald und Chain abspielt, hatte ich nun an drei verschiedenen Beispielen verfolgen können. Sie scheint sich auf die Chinolinchemie zu beschränken; jedenfalls konnte ich aus 4-Chlor-lutidin mit Hydrazinhydrat und Alkohol auf dem Wasserbad keine andere Substanz als die schon bei 150° im Rohr erhaltene bekommen. Die Eigenschaften dieses Körpers entsprachen ganz denen eines Hydrazins.

Um nun endgültig festzustellen, ob ich es bei dem Stoff von Marckwald und Chain mit dem 3-4-Diamino-chinaldin zu tun hatte, beschloß ich diesen von Conrad und Limpach[1]) nur in Form des salzsauren Salzes beschriebenen Körper darzustellen.

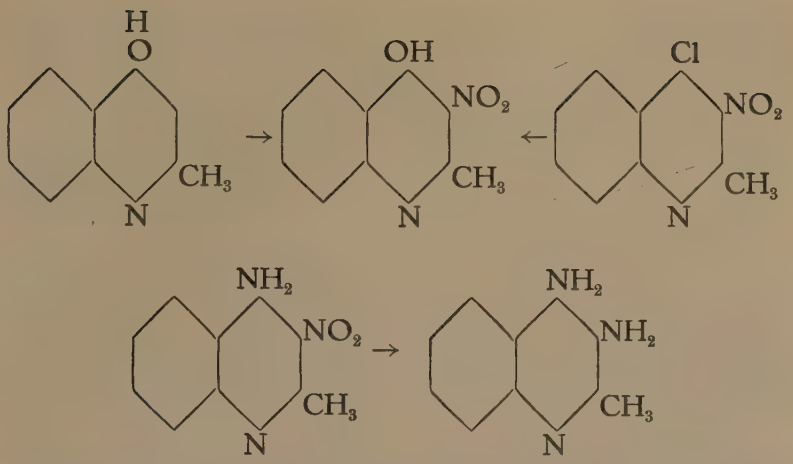
Das Nacharbeiten der Vorschriften dieser Verfasser war mit Schwierigkeiten verbunden. Sie nitrierten 4-Oxychinaldin[2]), vertauschten dann die Hydroxylgruppe des gebildeten 4-Oxy-3-Nitrokörpers gegen Chlor[3]), ersetzten dieses durch den Aminorest[3]) und reduzierten schließlich das 4-Amino-3-nitro-chinaldin zum Diamin.

---

[1]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **21**, 1983 (1888).

[2]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **20**, 950 (1887).

[3]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **21**, 1981 (1888).



Bei der Nitrierung des 4-Oxy-chinaldins erhielt ich ein sehr viel reineres Produkt, wenn ich die einmal in Gang gebrachte Reaktion von selbst ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende gehen ließ. Das so gewonnene Rohprodukt ließ sich ohne weitere Reinigung zur Weiterverarbeitung verwenden.

Bei der Darstellung des Chlor-nitro-chinaldins lag die Schwierigkeit darin, daß wechselnde Mengen des gebildeten Chlorkörpers durch die beim Eingießen der Reaktionsmasse in Wasser nicht zu vermeidende Wärmeentwicklung verseift wurden. Aehnliche Beobachtungen machte K. Freter[1]) bei der Darstellung des Chlor-nitro-pyridins. Nur scheint letzteres noch leichter verseifbar zu sein.

Zur Trennung vom Oxy-nitro-chinaldin fällte ich die saure wässerige Lösung des Reaktionsgemisches fraktioniert mit Soda. Nach dem Abfiltrieren von dem aus saurer Lösung ausgeschiedenen Oxy-nitro-Körper fiel am Neutralpunkt fast reines Chlor-nitro-chinaldin aus. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmten mit den von Conrad und Limpach angegebenen überein. Vor allem ist die Reizung der Schleimhäute durch die geringsten Spuren dieses Stoffes fast unerträglich.

Die Ueberführung des Chlor-nitro-derivats in den Amino-nitro-Körper verlief ohne Komplikationen. Als Lösungsmittel kann man für das Chlor-derivat auch Alkohol an Stelle von Benzol benutzen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol

[1]) K. Freter, Diss. Breslau 1924.

weggedampft, der Rückstand in Salzsäure aufgenommen und alkalisch gemacht. Der hierbei ausfallende Amino-nitro-Körper war auch ohne Ausäthern zur Weiterverarbeitung genügend rein. Er ist in Aether nicht sehr leicht löslich.

Zur Reduktion zum Diamin verwandte ich Zinnchlorür und Salzsäure. Beim Stehen der Reaktionsflüssigkeit über Nacht schied sich das salzsaure Salz des Amins aus, das durch Kochen mit Tierkohle gereinigt wurde.

Die Analyse bestätigte die von Conrad und Limpach angegebenen Werte. Auch mir gelang es nicht, die freie Base in reinem Zustand zu erhalten. Immerhin läßt sich mit Sicherheit sagen, daß sie mit dem Stoff von Marckwald und Chain nicht identisch ist. Ihr Schmelzpunkt lag jedenfalls über 200°. An der Luft zog sie lebhaft Kohlensäure an. Der Schmelzpunkt des Pikrats lag gegen 100° höher.

Bei Einwirkung von Natriumnitrit war kein Produkt zu fassen.

Bevor ich nun daran ging, eine neue Theorie für die Reaktion von Marckwald und Chain zu suchen, wollte ich mich davon überzeugen, daß Conrad und Limpach auch wirklich das 3-4-Diamino-chinaldin und nicht ein peri-Diamin erhalten hatten.

Sie hatten ihr Oxy-nitro-chinaldin zum Oxy-amino-chinaldin[1]) reduziert, und es gelang ihnen, diesen Stoff mit Natriumnitrit in Diazo-oxy-chinaldin-anhydrid[2]) überzuführen. Hierdurch war die benachbarte Stellung der Oxy- und der Aminogruppe bewiesen. Durch Oxydation mit Chromsäure konnten sie Acetanthranilsäure[2]) erhalten, ein Zeichen für die 3-Stellung der Aminogruppe. Durch Reduktion des Oxy-amins mit Jodwasserstoff glaubten sie zum 3-Chinaldin-amin gelangt zu sein. Stark[3]), der vom 3-Acetyl-chinaldin ausgehend zu diesem Stoff gelangt war, stellte jedoch fest, daß die Reduktion des Oxy-amins zu Chinaldin geführt hatte. Da die Konstitution des Starkschen Amins als 3-Amin feststeht, versuchte ich, um ganz sicher zu gehen, das Chlor-nitro-chinaldin zum 3-Amin zu reduzieren.

Der erste Versuch mit Zink und Salzsäure mißlang; dagegen kam ich mit salzsaurer Eisessig-Zinnchlorür-Lösung zum Ziele. Ein Vergleich der Schmelzpunkte der freien Basen, der Pikrate und Acetylderivate, ferner die starke Fluorescenz der

[1]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **20**, 950 (1887).
[2]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **21**, 1978, 1979 (1888).
[3]) O. Stark, B. **40**, 3427, 3429 (1907).

verd. salzsauren Lösung und die Stickstoff-Bestimmung bewiesen, daß ich wirklich das 3-Amin erhalten hatte.

Zweifel an der Konstitution des Diamins von Conrad und Limpach waren nun nicht mehr möglich, und ich mußte nach einer anderen Erklärung der von Marckwald und Chain erhaltenen Reaktion suchen.

Der interessanteste von den Stoffen, die ich aus dem Körper von Marckwald und Chain gewonnen hatte, schien mir das bei 126° schmelzende, erste Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure, das Azimido-chinaldin I zu sein. Seine Eigenschaften wollte ich nun näher untersuchen. Wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, hatte ich es mit einem nicht polymerisierten Stoff der Formel $C_{10}H_8N_4$ zu tun. Der Versuch, mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat zu erhalten, mißlang zunächst, auch als ich der Lösung Pyridin zusetzte. Bei einem weiteren Versuch in Gegenwart von etwas Schwefelsäure erhielt ich endlich, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, einen schönen neuen Stoff. Zur Analyse waren die erhaltenen Mengen nicht ausreichend.

Ein Pikrat konnte ich nicht isolieren. Freie Aminogruppen schienen nicht vorhanden zu sein, denn mit Natriumnitrit konnte ich keine Veränderung erzielen.

Beim Behandeln mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure bildete sich dagegen momentan unter Selbsterwärmung ein Reduktionsprodukt, das sich durch Zusatz von viel verd. Natronlauge bequem isolieren ließ. Es krystallisiert in schönen langen Nadeln, bildet ein Pikrat und eine Benzylidenverbindung und entwickelt beim Versetzen mit Kupfersalzlösungen lebhaft Stickstoff. Wie auch die Analyse bewies, hatte ich ein Hydrazin-amin der Formel $C_{10}H_{12}N_4$ erhalten. Der Stickstoffring des Azimids I war also unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen gespalten worden.

Unter den gleichen Bedingungen konnte ich eine Reduktion des hochschmelzenden Umlagerungsproduktes dieser Substanz nicht bewirken. Ich erhielt das Ausgangsmaterial zurück.

Ich hoffte nun durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Reduktionsprodukt zu neuen Stoffen zu gelangen; dies glückte jedoch nicht. Es zeigte sich vielmehr, daß unter der oxydierenden Wirkung der salpetrigen Säure das Azimid I zurückgebildet wird.

Die energische Oxydation mit Kupferacetat nach Hope und Robinson[1]) führte dagegen zur Auffindung eines neuen Stoffes. Als die auf Zusatz des Acetats sofort lebhaft einsetzende Gasentwicklung vorüber war, löste ich das Kupferoxydul in Ammoniak, konnte das ausgeschiedene Produkt abfiltrieren und durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten. Der neue Stoff bestand aus einem dichten Gewebe von Nadeln, die sich im Trockenschrank bei 105° nicht veränderten. Er ist monomolekular und seine Stickstoffbestimmung läßt auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2$ schließen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 125 bis 126°, also nur um 8° höher als der von Hamer[2]) für das 5-Chinaldin-amin angegebene. Da auch die Löslichkeiten meines Stoffes mit denen des 5-Amins übereinstimmten, glaubte ich zunächst wirklich zu diesem Körper gelangt zu sein. Zum Vergleich stellte ich daher das 5-Amin nach Döbner und v. Miller[3]) dar. Das durch Reduktion des 5-Nitro-chinaldins mit Zinnchlorür erhaltene Doppelsalz ging mit Wasser in Lösung. Dafür fiel sofort das rote salzsaure Salz aus, das nach Versetzen mit Natronlauge und Umkrystallisieren aus Wasser das 5-Amin in schönen, reinen Nadelaggregaten lieferte.

Jetzt zeigten sich deutlich die Unterschiede zwischen beiden Aminen. Der Schmelzpunkt des Gemisches lag erheblich tiefer als der der reinen Verbindungen.

Das Pikrat des 5-Amins ist ein dunkelgelber Stoff. Es zersetzt sich bei 205°; das hellere Pikrat meines Amins schmilzt ohne Zersetzung bei 157—158°. Die Schmelzpunkte der Acetylderivate liegen um 165° auseinander. Das meines Amins schmilzt bei 40°. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß nur eine Acetylgruppe eingetreten war. Das salzsaure Salz des 5-Amins ist rot, das meiner Substanz farblos. Die Isonitrilreaktion, die ich bei 5- und 4-Amin deutlich wahrnehmen konnte, scheint sich unter denselben Bedingungen an meinem Stoff nicht durchführen zu lassen.

Salpetrige Säure reagiert nicht mit meinem Amin. Aus konzentrierten Lösungen fällt allerdings ein gelber Stoff aus. Da er aber schon beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder beim Versetzen mit Eisessig unter Gasentwicklung in das Ausgangsmaterial übergeht, scheint er nur aus dem salpetrigsauren Salz zu bestehen.

---

[1]) E. Hope u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London. **105**, 2098 (1914).

[2]) F. M. Hamer, Journ. chem. Soc. London. **119**, 1435 (1921).

[3]) O. Döbner u. W. von Miller, B. **17**, 1702 (1884).

Die anderen Amine des Chinaldins sind alle bekannt. Mit keinem von ihnen stimmte mein Amin im Schmelzpunkt auch nur annähernd überein. Der des Chinaldyl-amins ist zwar nicht bekannt, doch könnte man wohl annehmen, daß es eine positive Isonitril-Reaktion geben würde. Außerdem müßte man bei ihm ein anderes Verhalten gegenüber salpetriger Säure vermuten.

Durch Vergleich mit schon bekannten Derivaten des Chinaldins bin ich also nicht zur Identifizierung des Stoffes von Marckwald und Chain oder eines seiner Abkömmlinge gelangt.

Ehe ich nun versuche, eine Deutung für die Reaktion zu finden, durch die sich 4-Chlor-chinaldin mit Hydrazinhydrat bei 150° zu dem von Marckwald und Chain beschriebenen Körper umsetzt, möchte ich noch einmal kurz seine Eigenschaften und die der vier verschiedenen sich von ihm ableitenden Stoffe zusammenfassen.

1. Der Stoff von Marckwald und Chain.

Schmp. 122°. $C_{10}H_{11}N_3$. Große Luftbeständigkeit. Großes Krystallisationsvermögen. Bildung eines Mono- und eines Dichlorhydrats, letzteres unbeständig. Bildung eines metallisch glänzenden Doppelsalzes mit Kupfersulfat. Bildung vieler Verbindungen, die auf das Vorhandensein einer NH_2-Gruppe schließen lassen. Beide eventuell vorhandene Aminogruppen reagieren nie gleichzeitig, wenn nicht ein Ringschluß in Frage kommt. Letzterer wurden mit Natriumnitrit, Eisessig und vielleicht auch mit Benzoylchlorid beobachtet. Keine Veränderung bei Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Oxydation mit Kupfersalzen.

2. Erstes Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure, Azimido-chinaldin I.

Schmp. 126°. $C_{10}H_8N_4$. Monomolekular. Große Luftbeständigkeit. Großes Krystallisationsvermögen. Löslich nur in konz. Salzsäure. Schon beim Verdünnen Hydrolyse. Unlöslich in Natronlauge. Mit Natriumnitrit keine Reaktion. Beim Erhitzen mit Salzsäure, Natronlauge, vielleicht auch über dem Schmelzpunkt Umlagerung zu 3. Mit Zinnchlorür und Salzsäure Reduktion zu 4.

3. Umwandlungsprodukt von 2, Azimido-chinaldin II.

Schmp. 342°. $C_{10}H_8N_4$. Große Luftbeständigkeit. Beständigkeit beim Kochen mit Salzsäure. Geringere Neigung

zum Krystallisieren. Bildung eines Monochlorhydrats, das mit kochendem Wasser hydrolysiert. Bildung eines Natriumsalzes. Gelbfärbung der sauren und alkalischen Lösung. Monoacetylderivat. Keinweiteres Einwirken von salpetriger Säure. Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln außer Alkohol und Eisessig. Mit Zinnchlorür und Salzsäure nicht reduziert.

4. Reduktionsprodukt aus Azimido-chinaldin I.

Schmp. 187—188°. $C_{10}H_{12}N_4$. Empfindlichkeit gegen Luft. Unempfindlichkeit gegen Natronlauge, auch beim Kochen. Gutes Krystallisationsvermögen. Bildung eines salzsauren Salzes, eines Pikrats und einer Benzylidenverbindung. Mit Natriumnitrit Rückoxydation zu 2. Mit Kupferacetat Oxydation zu 5.

5. Produkt aus dem Stoff vom Schmp. 187—188° durch Oxydation mit Kupferacetat erhalten.

Schmp. 125—126°. $C_{10}H_{10}N_2$. Monomolekular. Unempfindlich gegen Luft. Gutes Krystallisationsvermögen. Bildung eines salzsauren Salzes, eines Monoacetyl-derivats vom Schmp. 40° und eines Pikrats. Keine Isonitrilreaktion. Mit salpetriger Säure scheinbar keine Reaktion, sondern nur Bildung eines gelben, zersetzlichen Salzes, aus dem man das Ausgangsmaterial zurückgewinnt.

Sicher scheint es zu sein, daß in Stoff 2 und 3 alle Stickstoffatome in Ringen vereinigt sind. Der von Stoff 2 hat weder Aehnlichkeit mit einem Triazol noch mit einem Triazin. Am meisten fällt bei ihm das Fehlen der sauren und basischen Eigenschaften auf. Zur Erklärung dieser Tatsachen kann man verschiedene Annahmen machen.

Erstens könnte es sein, daß unter der Einwirkung von Hydrazinhydrat eine Aufspaltung und Umlagerung des Chinaldinmoleküls selbst stattgefunden hat. Jedoch entsprechen die Eigenschaften der vier auseinander hervorgehenden Stoffe keiner der möglichen Kombinationen. Bei einer Aufspaltung des Chinolinkerns müßte wohl außerdem eine Hydrierung durch das Hydrazinhydrat stattgefunden haben. Eine solche tritt, wie E. Müller und H. Kraemer-Willenberg[1]) berichten, beim Erhitzen mit Hydrazin bei Pyridin und Chinolin nicht ein. Man

[1]) E. Müller u. H. Kraemer-Willenberg, B. **57**, 578 (1924).

kann jedoch, auch ohne eine solche Aufspaltung anzunehmen, eine Formulierung für die eingetretenen Reaktionen finden. So kommt man zu einer Formelreihe, die zwar in manchem neu, aber nicht direkt unwahrscheinlich wirkt. Sie entspricht dem Verhalten der betreffenden Stoffe. Danach hätte sich das intermediär entstehende 4-Chinaldyl-hydrazin analog der Umlagerung des Phenyl-hydrazins in p-Phenylendiamin in N-Amino-4-imino-chinaldon umgewandelt.

In der am Schluß folgenden Tabelle habe ich neben die von mir angenommenen Körper zum Vergleich die schon bekannten entsprechender Konstitution gesetzt. Die unter b angeführten, vielleicht weniger wahrscheinlichen Formeln lassen die Analogie mit den N-Oxo-derivaten deutlicher hervortreten.

Viel Wahrscheinlichkeit besitzen die Formeln 1a, b und 5 a, b. Die ihnen gegenüber gestellten Oxo-Verbindungen sind in den letzten Jahren von verschiedenen Verfassern beschrieben worden. Als erstes wurde 1 c im Jahr 1921 von Gabriel und Gebhard [1]) durch Reduktion von o-Nitrobenzoyl-acetessigester und Abspalten der Carboxäthylgruppe dargestellt und seine Bildung nach dieser Methode 1922 von K. L. Mc Cluskey [2]) bestätigt. N-Oxo-chinaldin 5 c wurde zuerst im Jahr 1908 von G. Heller und A. Sourlis [3]) durch Reduktion des o-Nitro-phenyl-milchsäure-methylketons gewonnen. Sie gaben jedoch dem neuen Stoff die Formel eines 4-Keto-hydro-chinaldins. Meisenheimer und Stotz 1925 [4]) zweifelten diese Formulierung an, vor allem weil keine Umwandlung des Ketons in den 4-Oxykörper gelingen wollte. Dagegen konnten sie mit der seit 1910 als typisches Reagens zur Darstellung von N-Oxyden bekannten Benzopersäure Chinaldin in das Pikrat des gleichen Stoffes verwandeln, dem sie nunmehr die Formel 5c gaben. Ihre Angaben wurden von Heller, Dietrich und Reichardt [5]) bestätigt, denen es außerdem gelang, auch 4-Chlor-chinaldin mit Benzopersäure in ein N-Oxo-derivat überzuführen.

Die N-Oxo-chinaldine können mit Zink und Salzsäure zu den entsprechenden Chinaldinen reduziert werden. N-Oxo-chinaldin reagiert nicht mit Phenylhydrazin und ist indifferent gegen Alkali. N-Oxo-4-Oxy-chinaldin bildet ein salzsaures Salz

[1]) S. Gabriel u. W. Gebhard, B. **54**, 1067 (1921).
[2]) K. L. Mc Cluskey, Am. Soc. **44**, 1573—77 (1922).
[3]) G. Heller u. A. Sourlis, B. **41**, 2692 (1908).
[4]) J. Meisenheimer u. E. Stotz, B. **58**, 2334—35 (1925).
[5]) G. Heller, W. Dietrich u. G. Reichardt, J. pr. (2) **118**, 138 (1927).

und ein Dibenzoylderivat, dessen eine Benzoylgruppe allerdings sehr leicht abgespalten wird. Seine Bildung wird durch Tautomerie des N-Oxoderivats mit dem Oxy-methylen-Körper erklärt, dessen Struktur der meines N-Amino-Körpers 5a entsprechen würde. Aehnliches ließe sich vielleicht auch für das eventuelle Acetylderivat von 2a,b annehmen.

Weniger beweiskräftig sind die in den Gruppen 2 und 3 zum Vergleich angeführten Stoffe. 2c ist von Julius von Braun [1]) im Jahre 1912 dargestellt worden. Es ging bei der Dehydrierung in einen vom o-Indol nicht unterscheidbaren Körper über, dessen Konstitution als p-Derivat in Frage steht.

2d wurde von Morgan und Micklethwait [2]) im Jahr 1906 beschrieben. Seine Konstitution kann zwar nicht als absolut sicher, aber doch als wahrscheinlich gelten, da seine Bildung aus Benzol-sulfonyl-p-phenylendiamin nur eintrat, wenn an dem mit x bezeichneten Stickstoff ein freies Wasserstoffatom vorhanden war. Die Ringbildung ist an das Vorhandensein einer Arylsulfonylgruppe geknüpft.

Nach Untersuchungen von Heller [3]) 1925 erfolgt Ringbildung in der p-Reihe entweder gar nicht oder nur sehr schwer. Jedoch sind diese am Benzol gemachten Untersuchungen wohl nicht ohne weiteres auf Reaktionen am Chinolinmolekül übertragbar, und auch durch das Vorhandensein von vier ringbildenden Stickstoffatomen können wesentlich andere Bedingungen geschaffen sein. Für nicht allzu große Beständigkeit des gebildeten Ringsystems spricht ja auch die leichte Umlagerung von 2a,b in 3a, b.

Das letzterem gegenübergestellte Tetrazol wurde 1900 von Marckwald und Meyer [4]) beschrieben, jedoch reichen die von diesen Verfassern gemachten Angaben nicht aus, um Analogieschlüsse auf 3a, b, das Azimido-chinaldin II, zu gestatten. Es scheint mir jedoch nichts gegen die Auffassung dieses Körpers als Tetrazin der angegebenen Struktur zu sprechen. Dasselbe kann ich auch zur Rechtfertigung der übrigen, von mir aufgestellten Formeln anführen, wenn ich auch keinen Beweis für ihre Richtigkeit erbringen konnte. Einen wirklichen Beweis für die Konstitution dieser interessanten Isomeren der 4-Chinaldylhydrazine und Azide können erst weitere Untersuchungen ergeben.

---

[1]) J. von Braun, B. **45,** 1274 (1912).
[2]) G. T. Morgan u. F. M. G. Micklethwait, B. **39,** 2869 (1906).
[3]) G. Heller, J. pr. **111,** 368 (1925).
[4]) W. Marckwald u. E. Meyer, B. **33,** 1890 (1900).

Experimenteller Teil.

p-Nitril-phenylhydrazin.

a) p-Nitro-benzonitril[1]).

13,8 g feingepulvertes p-Nitranilin wurden mit 20,6 ccm konz. Salzsäure und 500 ccm Wasser übergossen und dieser Mischung eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser zugesetzt. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und häufigem Durchschütteln war das Nitranilin fast vollständig in Lösung gegangen. Die Diazoverbindung hatte sich in gelben Flocken abgeschieden.

Unterdessen wurden in einem 4 Liter-Rundkolben 56 g Kalium-cyanid in die fast siedende Lösung von 50 g Kupfervitriol in 150 ccm Wasser eingetragen. Zu dieser etwa 90° warmen Lösung wurden zwei Portionen Diazolösung aus je 13,8 g Nitranilin unter Umschütteln nach und nach zugegeben. Dann wurde ohne Aufzukochen das p-Nitro-benzonitril aus dem gleichen Kolben mit Wasserdampf abgeblasen[2]). Die Ausbeute betrug 7 g.

b) p-Amino-benzonitril[3]).

7,4 g p-Nitro-benzonitril wurden in eine Lösung von 33,7 g Zinnchlorür in 30 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Während des Eintragens wurde gekühlt, sodaß die Temperatur nicht über 45° stieg. Nach kurzer Zeit fiel unter Selbsterwärmung ein Doppelsalz aus. Zur Vollendung der Umsetzung erhitzte ich auf 70—80°. Dann verdünnte ich bis zur Lösung des Doppelsalzes in Wasser, filtrierte von den Resten nicht gelösten Ausgangsmaterials ab und gab das Filtrat nach und nach zu einer mit Eis-Kochsalz gekühlten und mit Aether überschichteten Lösung von 80 g Natriumhydroxyd in 320 ccm Wasser. Die Lösung, die sich in einem Rundkolben befand, wurde während des Eintragens öfters durchgeschüttelt und der Aether einmal erneuert. Zum Schluß wurde noch zweimal ausgeäthert, die Aetherlösung mit Kaliumkarbonat getrocknet und das nach Verdampfen des Aethers erhaltene Rohprodukt im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 4,2 g.

---

[1]) T. Sandmeyer, B. **18**, 1492 (1885).
[2]) M. T. Bogert u. L. Kohnstamm, Am. Soc. **25**, 478 (C. **1903**), (2) 113).
[3]) M. T. Bogert u. W. F. Hand, Am. Soc. **24**, 1033 (C. **1903**), (1) 174).
M. T. Bogert u. H. T. Beans, Am. Soc. **26**, 469 (C. **1904**), (2) 101).

c) p-Hydrazino-benzonitril.

Nach der von E. Fischer[1]) für die Darstellung von Phenylhydrazin angegebenen Methode wurden 3,6 g p-Amino-benzonitril in 12 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser heiß gelöst und durch schnelles Abkühlen in feiner Verteilung abgeschieden. Dann wurde unter Eiskühlung durch Zugabe von 2,1 g in 30 ccm Wasser gelöstem Natriumnitrit diazotiert. Zum Schluß ging alles in Lösung. Die Diazolösung wurde nun in einen Kolben gegossen, in dem sich 35 g Natriumsulfit, in 30 ccm Wasser gelöst, befanden. Da beim Kochen einer Probe Trübung eintrat, wurde noch etwas Sulfitlösung zugegeben. Dann erhitzte ich auf dem Wasserbade, vollendete die Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure und fällte aus dem Filtrate das salzsaure Hydrazin mit 180 ccm konz. Salzsäure. Das lufttrockene Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol von mitausgeschiedenem Kochsalz getrennt. Die Ausbeute betrug 2,7 g.

Das salzsaure Salz wurde durch Versetzen mit Natronlauge, Ausäthern der freien Base und Fällen mit wenig Salzsäure gereinigt. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in dünnen Nadeln. Es zersetzt sich bei 279°.

0,1075 g Sbst.: 23,7 ccm N (19°, 751 mm).

$C_7H_8N_3Cl$. Ber. N 24,78.
Gef. N 24,96.

Durch Fällen des wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge wurde dieses in die freie Base übergeführt. Sie löst sich in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem etwas schwerer, sehr leicht in Alkohol, leicht in Benzol, schwerer in Aether und schwer in Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man sie in hellgelben, seidenglänzenden Spießen, die bei 94° schmelzen.

0,1212 g Sbst.: 0, 2794 g CO_2, 0,0526 g H_2O.

$C_7H_7N_3$. Ber. C 63,24, H 5,30.
Gef. C 62,87, H 4,87.

Aethylester der Phenylhydrazin-p-carbonsäure.

10 g p-Amino-benzoesäure-äthylester wurden mit 90 ccm Wasser auf dem Drahtnetz erhitzt. Nach Versetzen mit 35 ccm konz. Salzsäure ging sofort alles in Lösung. Dann wurde schnell Eis zugegeben, mit Eis gekühlt und mit 3,4 g Natriumnitrit, in 75 ccm Wasser gelöst, diazotiert.

[1]) E. Fischer, A. **190**, 78 (1877).

Die Diazolösung wurde langsam und unter Umschütteln zu einer eisgekühlten Lösung von 105 g Natriumsulfit in 50 ccm Wasser gegossen. Es schied sich kein Zersetzungsprodukt aus. Dann wurde mit Eisessig und Zinkstaub erhitzt und filtriert. Beim Versetzen mit der dreifachen Raummenge an konz. Salzsäure fiel das salzsaure Salz aus. Da es bei längerem Stehen verseift wird, wurde es nach einer halben Stunde abfiltriert. Man kann es aus Alkohol umkrystallisieren. Die freie Base erhält man durch Ausäthern der wässrig-alkalischen Lösung. Beim Verdampfen des mit Kaliumkarbonat getrockneten Aethers krystallisiert sie in schönen, sauberen Prismen. Die Ausbeute betrug 5 g.

Das Hydrazin löst sich in heißem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Wasser und Ligroin schwer. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man schöne, farblose Nadeln, aus Benzol-Ligroin glänzende Blättchen, die bei 116° schmelzen.

0,1243 g Sbst.: 0,2718 g CO_2, 0,0792 g H_2O. —
0,1169 g Sbst.: 15,8 ccm N (16°, 741 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$. Ber. C 50,97, H 6,72, N 15,56.
Gef. C 59,64, H 7,13, N 15,29.

Das salzsaure Salz zersetzt sich bei 227°. Es löst sich leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in verd. Salzsäure, kaltem Wasser, kaltem Alkohol und Aether. Es krystallisiert aus Alkohol in schönen Blättchen.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Kupfersulfatlösung eine lebhafte Gasentwicklung.

p-Heptyl-phenylhydrazin.

a) p-Heptyl-anilin.

Nach der Vorschrift von Louis[1]) zur Darstellung von p-Propyl-anilin wurden 11,6 g Anilin mit 14,6 g Heptyl-alkohol und 20 g Zinkchlorid 8 Stunden im Rohr auf 260° erhitzt. Der Bombeninhalt bildete nach dem Erkalten eine feste, gelbliche Masse, die sich in verd. Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade nur schwer in Lösung bringen läßt. Mit 50-proz. Kalilauge wurde die Base abgeschieden, im Scheidetrichter abgetrennt und fraktioniert destilliert. Die zwischen 280—320° übergehende Fraktion wurde nach nochmaligem Destillieren mit verd. Schwe-

[1]) E. Louis, B. **16**, 103 (1883).

felsäure versetzt. Das hierbei ausfallende schwefelsaure Salz des Heptyl-anilins wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und mit 50-proz. Kalilauge in Heptyl-anilin zurückverwandelt. Die Ausbeute an reinem Heptyl-anilin vom Siedepunkt 286° betrug 3,4 g. Mit Wasser bildet es ein festes Hydrat, dessen Reindarstellung jedoch nicht gelang, da es sein Krystallwasser äußerst leicht wieder abgab.

0,1403 g Sbst.: 0,4173 g CO_2, 0,1370 g H_2O.
$C_{13}H_{21}N$. Ber. C 81,67, H 10,99.
Gef. C 81,12, H 10,93.

b) p-Heptyl-phenylhydrazin.

2,2 g Heptyl-anilin wurden in 6 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Wasser gelöst, mit 0,75 g Natriumnitrit, in 20 ccm Wasser gelöst, diazotiert und die Diazolösung langsam und unter Umschütteln zur eisgekühlten Lösung von 17,5 g Natriumsulfit in 25 ccm Wasser gegeben. Zur Vollendung der Reduktion wurde mit Zink und Eisessig aufgekocht, filtriert und aus dem Filtrat das salzsaure Salz des Hydrazins mit konz. Salzsäure gefällt. Die Ausbeute betrug 1,1 g. Zur Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und mit verd. Salzsäure gefällt.

Es ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich und bildet ein weißes Pulver, das sich bei 195° zersetzt.

0,0972 g Sbst.: 9,8 ccm N (16°, 768 mm).
$C_{13}H_{23}N_2Cl$. Ber. N 11,55.
Gef. N 11,83.

Zur Darstellung des freien Hydrazins wurde das Salz in Alkohol gelöst, Natrium-alkoholat zugegeben und vom Kochsalz abfiltriert. Auf Zusatz von Wasser kommt das Hydrazin erst als Oel, dann in Blättchen heraus. Es ist sehr unbeständig, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. In reinem Zustand habe ich es nicht erhalten.

4-Hydrazino-chinaldin.

10 g 4-Chlor-chinaldin wurden mit 50 ccm Alkohol und 50 ccm Hydrazinhydrat acht Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols krystallisierten aus dem erkalteten Hydrazinhydrat schöne, ½ cm-lange Nadeln. Sie

wurden abfiltriert und mit Ligroin und Aether gewaschen. Die Ausbeute an fast reinem Produkt betrug 8,1 g. Durch Einengen des Filtrats konnte noch 1 g Substanz gewonnen werden.

Das Hydrazin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Aether und Ligroin. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Ligroin erhält man schöne, dünne Nadeln, die einige Zeit ganz gut haltbar sind.

Mit Wasser, Alkohol und Benzol sowie beim Erhitzen an der Luft tritt Zersetzung ein. Die Substanz sintert bei 170° und schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

0,1223 g Sbst.: 0,3098 g CO_2, 0,705 g H_2O. —
0,0992 g Sbst.: 21,4 ccm N (20°, 745 mm).
$C_{10}H_{11}N_3$. Ber. C 69,32, H6,41, N 24,27.
Gef. C 69,08, H 6,45, N 24,11.

Bei Zugabe von alkoholischer Salzsäure zur Lösung der Substanz in Alkohol krystallisiert das salzsaure Salz in Prismen, die sich bei 306° zersetzen.

Das Pikrat krystallisiert beim Zusammengießen der Lösungen von Pikrinsäure und von Chinaldyl-hydrazin in Alkohol in gelben Krystallen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Prismen, die sich bei 204° zersetzen. Die Benzylidenverbindung krystallisiert beim Zugießen von Benzaldehyd zur alkoholischen Lösung des Hydrazins in hellgelben, sechseckigen Tafeln, die sich bei 259° zersetzen. Sie ist auch in siedendem Alkohol schwer löslich.

Kupfersulfatlösung wurde von der heißen, wässrigen der Substanz unter Gasentwicklung reduziert.

4-Chinaldyl-azid.

0,9 g des 4-Hydrazino-chinaldins wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0,5 g Natriumnitrit in wässriger Lösung versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wurde aufgekocht und dann das gebildete Azid mit Natronlauge ausgefällt.

Die Substanz löst sich schwer in Wasser und verd. Natronlauge, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Man erhält so ein in Nadeln krystallisierendes Dihydrat, das im Exsiccator über Schwefelsäure langsam sein

Krystallwasser abgibt. Das wasserfreie Azid schmilzt bei 63°, besitzt einen eigentümlichen, dumpfen Geruch, ist leicht flüchtig und verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel. Das Dihydrat schmilzt bei 78°.

0,1240 g Sbst.: 0,2467 g CO_2, 0,0628 g H_2O. —
0,0976 g Sbst.: 22,5 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 54,52, H 5,50, N 25,44.
Gef. C 54,26, H 5,67, N 25,71.

Durch Eindampfen der alkoholisch-salzsauren Lösung des Azids erhält man das salzsaure Salz. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und fällt auf Zusatz von Aether aus der alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln, die sich bei 170° zersetzen.

Beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Chinaldyl-azid krystallisiert sofort ein Pikrat in kleinen gelben Krystallen, die sich bei 181° zersetzen und in Aether schwer löslich sind.

Reduktion des 4-Hydrazino-chinaldins zum 4-Amino-chinaldin[1]).

10 g 4-Chlor-chinaldin wurden in der üblichen Weise auf Chinaldyl-hydrazin verarbeitet, und das Rohprodukt in 100 ccm konz. Salzsäure und 75 ccm Wasser durch Einwerfen von etwa 40 g Zinkstaub reduziert. Die Reaktion wurde durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet, dann wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und 5—6 mal mit insgesamt 750 ccm Aether ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Aethers mit Kaliumkarbonat und Eindampfen betrug die Ausbeute 3 g.

Das durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigte Amin schmolz bei 163°). Der Mischschmelzpunkt mit der zum Vergleich hergestellten Substanz von Ephraim[1]) gab keine Depression. Die Schmelzpunkte der Pikrate stimmten gleichfalls überein.

Durch Zugabe von Zinnchlorür zur salzsauren Lösung des Hydrazins und Aufkochen erhielt ich dagegen nur intensiv gelbe Nadeln eines bei 165° schmelzenden Doppelsalzes des Hydrazins. Sie ließen sich aus Wasser umkrystallisieren.

Diamino-chinaldin (nach Marckwald)[2]).

10 g 4-Chlor-chinaldin wurden mit 30 g Hydrazinhydrat 5 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Beim Erkalten bildeten sich zwei Schichten. Die untere erstarrte bald. Sie wurde

[1]) J. Ephraim, B. **26**, 2228 (1893).
W. Marckwald, A. **279**, 18 (1893).
[2]) W. Marckwald u. M. Chain, B. **33**, 1898 (1900).

abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 8,7 g.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten Substanz lag bei 122°. Marckwald und Chain hatten ihn zu 117 bis 118° angegeben.

Mit wässriger Kupfersulfatlösung gab eine konz. Lösung der Substanz in verd. Salzsäure auch beim Erwärmen keine Gasentwicklung. Dagegen krystallisierten beim Erkalten der Lösung wunderschöne, grüne, metallisch glänzende Blättchen. Den Gehalt dieses Salzes an Kupfer zu bestimmen gelang mir nicht, da es beim Erhitzen vor Eintritt der Zersetzung flüchtig ist und beim Abrauchen mit Salpetersäure explodiert. Mit Ammoniak erhielt ich den Ausgangsstoff zurück. Die Lösung der Substanz in halbkonz. Essigsäure gab beim Versetzen mit wässriger Kupferacetatlösung auch keine Gasentwicklung.

Eine Stickstoffbestimmung des Diamino-chinaldins ergab den von Marckwald angegebnen Wert.

0,0984 g Sbst.: 21,6 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}N_3$. Ber. N 24,27.
Gef. N 24,45.
Marckwald und Chain, N 24,4.

Versuche, die Substanz zum 4-Amino-chinaldin zu reduzieren, glückten nicht. Kochen mit Zink und Salzsäure bewirkte keine Veränderung.

Bei Zugabe von schwefliger Säure zur wässrigen Lösung der Substanz tritt keine Färbung auf. Nach langem Reiben krystallisiert ein feinkörniges, weißes Salz. Ebenso bleibt die alkoholische Lösung auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff ungefärbt. Beide Reaktionen wurden zum Vergleich mit dem peri-Diamin des Naphtalins ausgeführt.

Einwirkung von Benzoyl-chlorid.

Zur Darstellung der Benzoylverbindung wurden 2 g Substanz in etwa 100 ccm Aether gelöst und 3,5 g Benzoyl-chlorid zugesetzt. Dann wurde mit verd. Natronlauge geschüttelt, bis der entstandene Niederschlag in Lösung ging. Nach viermaligem Nachschütteln mit je 5—10 ccm Natronlauge trocknete ich die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat und nahm das nach Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel in Benzol auf. Bei Zugabe von Ligroin fielen farblose Oktaeder aus. Die Ausbeute betrug 1,7 g.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man lange, dicke, durchsichtige Nadeln, die bei 156° zu Sintern anfangen und bei 171° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwerer in Aether, schwer in kaltem Benzol, Ligroin und Wasser.

0,1811 g Sbst.: 0,4907 g CO_2, 0,0939 g H_2O. —
0,0994 g Sbst. 12,7 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3$. Ber. C 73,62, H 5,46, N 15,16.
Gef. C 73,90, H 5,80, N 14,49.

Die gefundenen Werte lassen darauf schließen, daß eine Monobenzoylverbindung vorliegt. Daß ich zu wenig Stickstoff erhielt, liegt wahrscheinlich daran, daß der schwer verbrennbare Rückstand der Substanz noch Stickstoff absorbiert enthielt. Beim Erhitzen über 156° scheint die Substanz Wasser abzuspalten und in einen, einen dritten Ring enthaltenden Körper überzugehen.

Einwirkung von Eisessig auf das „Diamin (nach Marckwald)".

1 g des Diamins wurde mit 10 ccm Eisessig 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde der überschüssige Eisessig weggedampft, der Rückstand mit Salzsäure abgeraucht und diese schließlich mit Alkohol verjagt. Die Ausbeute betrug 1,4 g.

Die freie Base wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumkarbonat in sehr kleinen Nadeln gefällt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aether und heißem Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und kaltem Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man Prismen, aus Wasser Sternchenaggregate, die bei 120—121° schmelzen.

Das salzsaure Salz wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol, rein erhalten. Es krystallisiert daraus in Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol ziemlich leicht.

0,1028 g Sbst.: 16,6 ccm N (22°, 745 mm). —
0,1102 g Sbst.: 0,0165 g Cl.

$C_{12}H_{12}N_3Cl$. Ber. N 17,98, Cl 15,20.
Gef. N 17,87, Cl 14,97.

Das Pikrat fällt beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und der Substanz, die aus dem Diamin mit

Essigsäure unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden ist —, in gelben Prismen aus, die unter vorherigem Sintern bei 196° schmelzen.

Azimido-chinaldin I.

2 g des Marckwaldschen Diamins wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer konz. wässrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit versetzt. Auf Zusatz von Natronlauge fielen weiße Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 2 g.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Benzol und heißem Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser und Aether, schwer in kaltem Wasser, kaltem Ligroin und verd. Natronlauge.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhielt ich Nadeln, die nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 126° schmolzen. Bei weiterem Erhitzen wird die Schmelze gegen 240° wieder fest, um sich endgültig bei etwa 300° zu verflüssigen. Die Zersetzung beginnt schon unterhalb 240°.

0,1351 g Sbst.: 0,3215 g CO_2, 0,0574 g H_2O. —
0,1095 g Sbst.: 29,5 ccm N (21°, 757 mm). —
0,0097 g Sbst. in 0,1021 g Kampfer: $\Delta = 23°$.
$C_{10}H_8N_4$. Ber. C 65,18, H 4,38, N 30,42, Mol.-Gew. 184.
Gef. C 64,90, H 4,75, N 30,46, Mol.-Gew. 165.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach Rast[1]) ausgeführt.

Man erhält die Substanz auch durch Versetzen der verd. salzsauren Lösung des Marckwaldschen Diamins mit Natriumnitrit. Sie fällt sofort nach Zugabe des Nitrits als freie Base aus der salzsauren Lösung aus.

Trotz seines großen Stickstoffgehalts ist also das Azimidochinaldin I nicht fähig, ein wasserbeständiges salzsaures Salz zu bilden. In kalter konz. Salzsäure löst es sich zwar auf, wird aber mit Wasser daraus als freie Base gefällt. Auch in heißer verd. Salzsäure ist es unlöslich. Bei längerem Kochen wird es aber schließlich unter Gelbfärbung und Umlagerung zu Azimidochinaldin II gelöst.

Aehnlich ist sein Verhalten gegen Natronlauge. Auch hier konnte ich durch längeres Kochen eine Umlagerung bewirken,

[1]) K. Rast, B. **55**, 3727 (1922).

wenn auch — wohl wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in Natronlauge — in weit geringerem Maße.

Ein Pikrat konnte ich nicht erhalten.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte ich kein Acetylderivat erhalten. Auch Essigsäureanhydrid und Pyridin wirkten nicht ein.

Als ich dagegen die Substanz mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmte, erhielt ich nach Zerstörung des Anhydrids durch Aufkochen mit Wasser und Aufnehmen des Produktes in Aether einen Stoff, der sich aus sehr wenig Alkohol umkrystallisieren ließ. Ich gewann so in außerordentlich schlechter Ausbeute glänzende Blättchen, die bei 102° schmolzen. Der Schmelzpunkt eine Mischung mit dem Ausgangsmateriale lag bei 83°.

Die Substanz löste sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin. Zur Analyse waren die erhaltenen Mengen nicht ausreichend.

Meine Vermutung, daß sich durch das Erwärmen in Gegenwart von Schwefelsäure das Acetylderivat des Umlagerungsproduktes gebildet hätte, während die ursprüngliche Substanz nicht die Fähigkeit zur Bildung eines Acetylderivats besäße, fand ich jedoch nicht bestätigt. Jedenfalls ist das später beschriebene Acetylderivat vom Azimido-chinaldin II nicht mit dem erhaltnen Stoff identisch.

Versuche, durch Einwirkung von salpetriger Säure eine weitere Veränderung des Azimido-chinaldins I zu bewirken, waren erfolglos. Freie Amino- oder Iminogruppen scheint es also nicht zu besitzen.

Azimido-chinaldin II.

Die Darstellung dieses Stoffes gelingt quantitativ durch Kochen von Azimido-chinaldin I mit Salzsäure. Hat man verd. Salzsäure genommen, so geht dieser Stoff mit fortschreitender Umwandlung unter Gelbfärbung in Lösung. Beim Alkalischmachen mit verd. Natronlauge erhält man aus verdünnterer Lösung keinen Niederschlag, aus der konzentrierten ein in Wasser ziemlich leicht lösliches, in Nadeln krystallisierendes Natriumsalz.

Aus der alkalischen Lösung läßt sich die Substanz mit Essigsäure fällen.

Diesen selben Stoff erhielt ich auch, als ich das salzsaure Salz des Marckwaldschen Diamins in Eisessiglösung mit Natriumnitrit kochte. Jedoch war das so erhaltene Produkt ziemlich unrein.

Wie schon oben erwähnt, läßt sich die Substanz auch durch Kochen von Azimido-chinaldin I mit Natronlauge gewinnen. Aus dem Filtrate vom nicht Umgesetzten krystallisiert das Natriumsalz in kleinen Nadeln. Es wurde durch Lösen in Wasser und Fällen mit Eisessig in die freie Base übergeführt.

Ob beim Erhitzen von Azimido-chinaldin I über 240° auch eine Umlagerung in derselben Richtung stattfindet, habe ich der erheblichen Zersetzung wegen nicht festgestellt.

Azimido-chinaldin II ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin schwer löslich. Aus Eisessig läßt es sich umkrystallisieren. Man erhält es daraus in schönen, ganz schwach gelblichen Nadeln, die bei 342° unter Zersetzung schmelzen.

0,1169 g Sbst.: 0,2798 g CO_2, 0,0449 g H_2O. —
0,0911 g Sbst.: 24,9 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{10}H_8N_4$. Ber. C 65,18, H 4,38, N 30,42.
Gef. C 65,28, H 4,30, N 30,23.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus konz. Lösungen in verd. Salzsäure in gelblichen Nadeln. Man erhält es auch durch Abdampfen der Substanz mit Salzsäure. Durch Kochen mit konz. Salzsäure wird es nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit Wasser tritt leicht Hydrolyse ein.

0,0998 g Sbst.: 22,5 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{10}H_9N_4Cl$. Ber. N 25,40.
Gef. N 25,42.

In verd. Natronlauge löst sich die Substanz zunächst auf, fällt aber aus der nicht zu verdünnten Lösung nach einigem Reiben als Natriumsalz in dünnen, gelben Nadeln aus. Es ist in heißer Natronlauge und Wasser leicht löslich. Nach dem Trocknen auf Ton zersetzte es sich bei 230°.

Alkalische und saure Lösungen von Azimido-chinaldin II sind grünstichig gelb.

Ein Pikrat konnte ich nicht erhalten. Natriumnitrit wirkte gleichfalls nicht ein.

Acetyl-azimido-chinaldin II.

Zur Gewinnung eines Acetylderivats kochte ich 0,2 g der Substanz eine Stunde mit Essigsäure-anhydrid. Hierbei färbte sich die Lösung dunkelgrün. Diese Färbung scheint aber nur von Nebenprodukten herzurühren, denn das durch Versetzen mit Eis und Ammoniak isolierte und durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gereinigte Produkt war nur noch ganz schwach grünlich gefärbt. Es krystallisiert in kleinen, durchsichtigen Prismen, die bei 173° schmelzen. Sie sind nach dem Analysenergebnis noch nicht rein, doch dürfte zweifellos ein Acetylderivat vorliegen.

0,1031 g Sbst.: 21,7 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{12}H_{10}ON_4$. Ber. N 24,78.

Gef. N 23,67.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Azimido-chinaldin II nicht reduziert. Ich konnte das Ausgangsmaterial zurück erhalten.

Wie ich schon im theoretischen Teil erwähnte, scheint Azimido-chinaldin II einen Ring zu enthalten, der seine Eigenschaften denen eines Triazols außerordentlich ähnlich macht. Ich möchte hier noch einmal auf die auffälligsten Analogien hinweisen: Fähigkeit ein Natriumsalz zu bilden, kein Eintreten von Zersetzung beim Kochen mit konz. Salzsäure, Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel, große Beständigkeit überhaupt und geringe Färbung. Isomere Acetylderivate erhielt ich zwar nicht, doch wäre es immerhin möglich, daß das aus Azimido-chinaldin I nur in Gegenwart von Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid entstehende Produkt sich nur durch die Stellung der Acetylgruppe von dem aus Azimido-chinaldin II erhaltnen unterscheidet. Denn die Unfähigkeit des Azimido-chinaldins I ein isolierbares salzsaures oder ein Natriumsalz zu geben, läßt nicht auf die Anwesenheit eines an einem Stickstoffatom sitzenden Wasserstoffatoms schließen.

An den gebildeten Stickstoffringen müssen bei beiden Stoffen alle N-Atome bis auf die der Pyridinringe beteiligt sein, da sonst salpetrige Säure eine Veränderung hervorrufen müßte.

Reduktion des Azimido-chinaldins I zu einem Hydrazin-amin.

1,5 g vom Azimido-chinaldin I wurden in 20 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 8 g Zinnchlorür in 32 ccm Wasser

versetzt. Die unter Selbsterwärmung verlaufende Reaktion ist sofort beendet. Nach Zusatz von soviel Natronlauge, daß alles Zinnhydroxyd in Lösung ging, wurde der Niederschlag abfiltriert und erst mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator betrug die Ausbeute 1,4 g, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 1,2 g.

Die so erhaltenen rein weißen, verfilzten Nadeln lösten sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. Aus Benzol erhält man schöne Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol fand ich den Schmelzpunkt konstant bei 187—188°.

Beim Stehen an der Luft färbt sich die Substanz rosa; auch beim Lösen in Aether trat Verfärbung auf. Unter Luftabschluß ist sie jedoch gut haltbar. Ebenso findet auch beim Kochen mit Natronlauge an der Luft keine Zersetzung statt.

0,1360 g Sbst.: 0,3167 g CO_2, 0,0823 g H_2O. —
0,1023 g Sbst.: 26,5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{10}H_{12}N_4$. Ber. C 63,80, H 6,43, N 29,77.
Gef. C 63,51, H 6,77, N 29,15.

Den zu niedrigen Stickstoffwert möchte ich auf die Schwerverbrennbarkeit der Substanz zurückführen.

Das salzsaure Salz scheidet sich aus der konz. salzsauren Lösung in kleinen Kryställchen ab, die sich in mehr konz. Salzsäure leicht wieder lösen. Man erhält es auch durch Eindampfen der Lösung in alkoholsicher Salzsäure. In Alkohol, Wasser und verd. Salzsäure ist es leicht löslich.

Das Pikrat krystallisiert beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Substanz in kleinen, gelben, verfilzten Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 169°.

Die Benzylidenverbindung erhielt ich durch Zugabe von 0,5 g Substanz zur alkoholischen Lösung von 0,3 g Benzaldehyd. Die Masse erwärmte sich unter Gelbfärbung, ging beim Aufkochen in Lösung und fiel beim Erkalten in durchsichtigen Krystallen aus. Die Ausbeute betrug nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 0,5 g.

Der Schmelzpunkt des erhaltenen Stoffes lag bei 159°. Er ist in überschüssigem Benzaldehyd leicht löslich.

0,1296 g Sbst.: 0,3499 g CO_2, 0,0698 g H_2O. —
0,1058 g Sbst.: 18,9 ccm N (20°, 744,7 mm). —
$C_{17}H_{16}N_4$. Ber. C 73,88, H 5,84, N 20,28.
Gef. C 73,63, H 6,03, N 19,94.

Rück-Oxydation des Hydrazin-amins zum Azimido-chinaldin I.

Eine Probe des Hydrazin-amins wurde in Eisessig gelöst und mit wässriger Natriumnitritlösung versetzt. Beim Verdünnen fielen Nadeln eines Stoffes vom Schmp. 125° aus, deren Mischung mit dem Azimido-chinaldin I keine Schmelzpunkts-Depression ergab. Auch das Verhalten der gebildeten Nadeln gegen Salzsäure bewies, daß die salpetrige Säure nicht substituierend, sondern oxydierend gewirkt hatte. In verd. Salzsäure ließen sie sich nur durch Kochen lösen und waren auf Zugabe von Natronlauge nicht mehr daraus zu fällen. Mit Essigsäure schied sich dagegen das bei 342° schmelzende Azimido-chinaldin II aus.

Wie die Analyse zeigt, hat das Azimido-chinaldin I bei der Reduktion mit Zinnchlorür vier Wasserstoffatome aufgenommen und ist, scheinbar unter Aufspaltung seines Ringes, in einen einen Hydrazinrest enthaltenden Körper übergegangen. Letzteres wird besonders durch das im folgenden beschriebene Verhalten der Substanz gegen Kupferacetat bewiesen. Salpetrige Säure als schwaches Oxydationsmittel ist jedoch nur imstande, die durch die Reduktion bewirkte Ringsprengung wieder rückgängig zu machen.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür ist jedenfalls trotz des Lösens in konz. Salzsäure nur das Azimido-chinaldin I reduziert worden. Wie ich schon erwähnte, wird das Azimido-chinaldin II von Zinnchlorür unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Bemerkenswert ist ferner die Leichtigkeit, mit der sowohl die Reduktion als auch die Rück-Oxydation mit salpetriger Säure vor sich geht.

Jedenfalls ist die Beständigkeit des Stickstoffringes im Azimido-chinaldin I eine weit geringere als die dieses Ringes im Azimido-chinialdin II.

Oxydation des Hydrazin-amins vom Schmp. 187—188° mit Kupferacetat.

1,9 g des Hydrazin-amins wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit 25 ccm Wasser verdünnt und nach und nach

soviel einer kalt gesättigten Kupferacetat-Lösung[1]) zugesetzt, daß dauernde Blaufärbung eintrat. Die Reaktion verlief unter heftiger Gasentwicklung; ein dicker, gelber Niederschlag von Kupferoxydul schied sich aus. Mit viel konz. Ammoniak ging er jedoch in Lösung, und ich konnte das rohe Oxydationsprodukt abfiltrieren. Es wurde mit Ammoniak gewaschen, in Eisessig gelöst und ein zweites Mal mit Ammoniak gefällt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten. Die Ausbeute betrug 0,7 g.

Die gebildete Substanz ist in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Ligroin ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter und in Aether schwer.

Aus Wasser krystallisiert sie in kleinen, weißen, ein dichtes, zusammenhängendes Gewebe bildenden Nadeln, die sich im Trockenschranke nicht verändern und bei 125—126° schmelzen.

0,0957 g Sbst.: 15,0 ccm N (19°, 741,1). —
0,0098 g Sbst. in 0,1122 g Kampfer: $\Delta = 25°$.
$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. N 17,71, Mol.-Gew. 145.
Gef. N 17,50, Mol.-Gew. 140.

Das salzsaure Salz erhält man beim Abdampfen einer Lösung in alkoholischer Salzsäure. Es ist weiß, löst sich leicht in verd. Salzsäure, Wasser und Alkohol und schmilzt bei 212°, nachdem es schon bei 200° zu Sintern begonnen hatte.

Das Pikrat fällt beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Substanz in gelben Kryställchen aus. Es ist in Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich und schmilzt bei 157—158°, ohne sich dabei zu verfärben.

Zur Gewinnung eines Acetylderivats wurden 0,5 g des Amins mit 0,7 g Essigsäureanhydrid 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Eis versetzt und nach Zugabe von Ammoniak filtriert. Das Rohprodukt wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert und so in schönen, flachen, glänzenden Nadeln erhalten. Die Ausbeute war gut. Die gebildete Substanz verändert sich nicht im Chlorcalcium-Exsiccator und schmilzt bei 40°.

0,1064 g Sbst.: 13,5 ccm N (21°, 750,6 mm).
$C_{12}H_{12}N_2O$. Ber. N 13,99.
Gef. N 14,21.

[1]) E. Hope u. R. Robinson, *Soc.* **105**, 2098 (1914).

Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erhitzt gibt das Amin keine Spur eines isonitril-ähnlichen Geruches.

Zum Vergleich erwärmte ich 4- und 5-Amino-chinaldin mit denselben Reagentien. Hierbei konnte ich einen deutlich erkennbaren, wenn auch schwachen Geruch nach Isonitril bemerken.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin vom Schmp. 125—126°.

Eine Probe der Substanz vom Schmp. 125—126° wurde in sehr wenig verd. Schwefelsäure gelöst und mit einem großen Ueberschuß an wässriger Natriumnitrit-Lösung versetzt. Es fiel sofort ein intensiv gelber, krystallisierter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. In letzterem ist er schwer löslich. Er schmilzt nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 102° unter Zersetzung.

Beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol, beim Versetzen mit Eisessig und beim Kochen mit verd. Säuren oder Laugen erhält man das Amin zurück.

Eine andere Probe des Amins wurde in viel verd. Schwefelsäure gelöst. Jetzt erhielt ich mit Natriumnitrit gar keinen Niederschlag. Nach Aufkochen und Fällen mit Natronlauge konnte ich nur das kaum verunreinigte Ausgangsmaterial isolieren.

Beim Versetzen mit Natriumnitrit scheint also das Amin ein salpetrigsaures Salz zu bilden. Dagegen blieb die erwartete Entstehung eines Diazo-, Nitroso- oder Oxykörpers aus. Ebenso ist der negative Verlauf der Isonitrilreaktion merkwürdig.

Die glatte Bildung eines Acetylderivats macht es jedoch wahrscheinliich, daß wenigstens ein, wohl an einem Stickstoff sitzendes, Wasserstoffatom leicht beweglich ist.

6-Methoxy-4-hydrazino-chinaldin.

9 g 6-Methoxy-4-chlor-chinaldin wurden mit 45 g Hydrazinhydrat und 45 ccm Alkohol 8½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich derbe Krystalle aus. Sie wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 7,2 g.

Das Hydrazin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser, mittelschwer in Benzol, schwerer in Aether und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kaltem Wasser und Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man Prismen, die bei 208° schmelzen.

0,1346 g Sbst.: 0,3194 g CO_2, 0,0786 g H_2O. —
0,1049 g Sbst.: 19,2 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{11}H_{13}ON_3$. Ber. C 64,99, H 6,45, N 20,68.
Gef. C 64,72, H 6,53, N 20,36.

Die Lösung des Hydrazins in verd. Salzsäure gab mit wässriger Kupfer-sulfat-Lösung eine Gasentwicklung.

Das salzsaure Salz wurde durch Eindampfen der wässrig- oder alkoholisch-salzsauren Lösungen dargestellt. Es krystallisiert in Nadeln, die bei 279° schmelzen. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht.

Das Pikrat fällt beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Chinaldyl-hydrazin in kleinen, gelben Krystallen aus, die sich bei 191° zersetzen.

6-Methoxy-4-chinaldylazid.

1 g 6-Methoxy-4-hydrazino-chinaldin wurde in 7 ccm Eisessig gelöst. Dann wurde eine wäßrige Lösung von 0,5 g Natriumnitrit zugegeben und aufgekocht. Beim Versetzen mit Natronlauge fielen hellbraune Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen und im Trockenschranke getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 0,7 g.

Das Azid löst sich leicht in heißem Wasser, Alkohol, Essigester, Benzol, Aether, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kaltem Wasser und Natronlauge.

Durch schnelles Abkühlen der wässrigen, wenig Alkohol enthaltenden Lösung erhält man ein in schönen Nadeln krystallisierendes Monohydrat. An der Luft getrocknet schmolz es bei 106—107°. Im Exsiccator verliert es seinen Glanz unter allmählicher Wasserabgabe. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es.

0,1388 g Sbst.: 0,2895 g CO_2, 0,0668 g H_2O.
$C_{11}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 56,87, H 5,21.
Gef. C 56,88, H 5,39.

Beim langsamen Abkühlen der wässrig-alkoholischen Lösung krystallisiert ein mit geringen Mengen des Monohydrats untermischtes Dihydrat in Blättchen.

0,1272 g Sbst.: 0,2424 g CO_2, 0,0571 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_3N_4$. Ber. C 52,57, H 5,64.
Gef. C 51,97, H 5,02.

Das salzsaure Salz krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln, wenn man die Lösung der Substanz in Alkohol mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Mit Aether erhält man aus Alkohol schöne, gelbe Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 195° und auch bei längerem Stehen zersetzen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol.

0,0937 g Sbst.: 18,3 ccm N (19°, 745 mm).
$C_{11}H_{11}ON_4Cl$. Ber. N 22,35.
Gef. N 21,93.

Ein Pikrat erhält man durch Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Azid. Man kann es aus Alkohol umkrystallisieren. Es ist gelb und zersetzt sich bei 169°.

6-Methoxy-diamino-chinaldin.

Nach der Methode von Marckwald und Chain.

10 g 6-Methoxy-4-chlor-chinaldin wurden mit 15 g Hydrazinhydrat 5 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen trat starker Geruch nach Ammoniak auf. Es hatten sich zwei Schichten gebildet. Die untere ölige erstarrte erst nach längerer Zeit. Die Ausbeute betrug 7 g.

Die entstandene Substanz ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem und in Ligroin schwer löslich. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sie in schönen Nadeln, die bei 100—103° schmelzen.

0,1116 g Sbst.: 0,2656 g CO_2, 0,0657 g H_2O. —
0,1079 g Sbst.: 19,6 ccm N (18°, 746,5 mm).
$C_{11}H_{13}ON_3$. Ber. C 64,99, H 6,45, N 20,68.
Gef. C 64,91, H 6,59, N 20,52.

Die konz. Lösung der Substanz in verd. Salzsäure läßt beim Versetzen mit wässriger Kupfersulfat-Lösung ein metallisch glänzendes, grüngoldnes Salz fallen, das bei 240° unter Zersetzung schmilzt.

Das salzsaure Salz erhält man in schmutzigen Blättchen durch Eindampfen der Base mit konz. Salzsäure. Es ist in Wasser leicht löslich und kann mit Aether aus seiner alkoholischen Lösung gefällt werden. Durch Umkrystallisieren aus wenig verd. Salzsäure erhält man es in dicken Spießen, die sich bei 270° zersetzen.

Das Pikrat fällt beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Diamin in schönen, gelben Nadeln aus, die sich bei 270° zersetzen.

6-Methoxy-azimido-chinaldin I.

2 g des 6-Methoxy-diamino-chinaldins wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer konz. wässrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Auf Zusatz von Natronlauge fiel ein weißer Stoff aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 2 g.

Die Substanz löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Aether und Ligroin, schwer in Wasser und verd. Natronlauge. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man sie in schönen Nadeln, die bei 186° schmelzen, bei 240° wieder fest werden und sich bei 305° zersetzen.

0,1203 g Sbst.: 0,2704 g CO_2, 0,0538 g H_2O. —
0,1000 g Sbst.: 23,4 ccm N (21°, 750,5 mm).

$C_{11}H_{10}ON_4$. Ber. C 61,65, H 4,71, N 26,16.
Gef. C 61,30, H 5,00, N 26,20.

Die Substanz ist nicht im Stande, ein wasserbeständiges salzsaures Salz zu bilden. In der Kälte löst sie sich in konz. Salzsäure. Beim Kochen mit verd. oder konz. Salzsäure lagert sie sich jedoch in das 6-Methoxy-azimido-chinaldin II um. Hierbei tritt Gelbfärbung der Lösung ein.

6-Methoxy-azimido-chinaldin II.

Man erhält diesen Stoff quantitativ aus dem 6-Methoxy-azimido-chinaldin I durch Kochen mit konz. Salzsäure, Alkalischmachen mit verdünnter Natronlauge und Fällen mit Essigsäure..

Er löst sich schwer in Wasser, Aether, Benzol, Essigester, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig, leichter in heißem Alkohol und leicht in heißem Eisessig. Aus Alkohol krystallisiert er in Nadeln, die sternchenförmig angeordnet sind, aus Eisessig in kleinen, weißen Krystallen, die bei 305° unter geringer Zersetzung schmelzen.

0,1264 g Sbst.: 0,2838 g CO_2, 0,0540 g H_2O. —
0,1159 g Sbst.: 26,9 ccm N (20°, 757 mm).
$C_{11}H_{10}ON_4$. Ber. C 61,65, H 4,71, N 26,16.
Gef. C 61,23, H 4,78, N 26,36.

Durch Eindampfen der Substanz mit konz. Salzsäure erhielt ich das in gelblichen Blättchen oder Prismen krystallisierende salzsaure Salz. Es ist schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure. In heißem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, in kaltem schwer.

Die Substanz löst sich in verd. Natronlauge. Beim Anreiben krystallisieren Nadeln eines Natriumsalzes, das in reinem Wasser und heißer verd. Natronlauge leicht löslich ist.

Die salzsauren und alkalischen Lösungen sind intensiv gelb gefärbt.

———

6-Aethoxy-4-hydrazino-chinaldin.

3 g 6-Aethoxy-4-chlor-chinaldin wurden mit 15 ccm Alkohol und 15 ccm Hydrazinhydrat 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols schieden sich Krystalle aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 2,9 g.

Das Hydrazin ist leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, Chloroform, und Benzol, schwer in Wasser, Aether und Ligroin.

Die Lösungen in Chloroform und Alkohol zersetzen sich beim Stehen.

Durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhält man ein Hydrat in langen, grünlichen Nadeln, die bei 180° schmelzen.

0,1012 g Sbst.: 0,2246 g CO_2, 0,0698 g H_2O.
$C_{12}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 61,25, H 729.
Gef. C 60,53, H 7,72.

Die wasserfreie Base konnte ich nicht rein erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform gewann ich sie in Kryställchen, die bei 220° unter vorheriger Zersetzung schmolzen.

Zufällig erhielt ich durch Umkrystallisieren des noch Hydrazinhydrat enthaltenden Rohprodukts aus Essigester ein in

Nadelaggregraten ausfallendes Diacetat, das bei 125° zu Sintern anfängt und bis zu seinem bei 171° liegenden Schmelzpunkt lebhaft Gas entwickelt. In Wasser ist es leicht löslich. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier und läßt auf Zusatz von Natronlauge glänzende, bei 173° schmelzende Blättchen fallen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Hydrat des Hydrazins lag etwas höher.

Scheinbar ist der Essigester durch das dem Rohprodukt anhaftende Hydrazinhydrat teilweise verseift worden, und die entstandene Essigsäure hat mit dem Hydrazin ein doppeltes essigsaures Salz gebildet.

0,1321 g Sbst.: 0,2766 CO_2, 0,0854 g H_2O. —
0,1030 g Sbst.: 11,9 ccm N (21°, 748,5 mm).
$C_{16}H_{23}O_5N_3$. Ber. C 56,94, H 6,87, N 12,46.
Gef. C 57,10, H 7,23, N 12,90.

Das Hydrazinderivat ist also eine zweisäurige Base. Auch das salzsaure Salz, das man durch Eindampfen der alkoholisch oder wässrig salzsauren Lösung gewinnt, enthält zwei Reste Salzsäure. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Man erhält es daraus in kleinen Krystallen, die sich gegen 300° zersetzen. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden, braungelben Nadeln.

0,1009 g Sbst.: 12,85 ccm N (22°, 748,5 mm).
$C_{12}H_{17}ON_3Cl_2$. Ber. N 14,48.
Gef. N 14,15.

Das Pikrat fällt beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Hydrazinderivat in kanariengelben Kryställchen aus, die sich bei 193° zersetzen.

6-Aethoxy-4-chinaldylazid.

0,5 g essigsaures 6-Aethoxy-4-chinaldyl-hydrazin wurden in 5 ccm verd. Salzsäure gelöst und 0,3 g Natriumnitrit in wässriger Lösung unter Eiskühlung zugesetzt. Dann machte ich sofort mit Natronlauge alkalisch, worauf das Azid ausfiel. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

Das Azid löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol, Chloroform, Aether und Ligroin. Aus viel Wasser krystallisiert es in Nadeln, aus sehr wenig Alkohol in Pyramiden, die im Exsiccator über Chlorcalcium und Kaliumhydroxyd wohl unter Abgabe von Krystallalkohol zum freien Azid verwittern. Letzteres schmilzt bei 108°.

0,1281 g Sbst.: 0,2951 g CO_2, 0,0634 g H_2O.
$C_{12}H_{12}ON_4$. Ber. C 63,13, H 5,31.
Gef. C 62,83, H 5,54.

Ein salzsaures Salz erhält man durch Eindampfen der Substanz mit alkoholischer Salzsäure. Es ist in Wasser leicht, in Aether schwer löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in Prismen. Mit Aether wird es daraus in Nadeln gefällt.

Beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Azid fällt sofort ein Pikrat aus. Aus viel Alkohol krystallisiert es in gelben Nadeln, die sich bei 183° fast ohne vorherige Schwarzfärbung zersetzen.

0,1101 g Sbst.: 21,0 ccm N (20°, 754 mm).
$C_{18}H_{15}O_8N_7$. Ber. N 21,45.
Gef. N 21,58.

6-Aethoxy-diamino-chinaldin.

Nach der Methode von Marckwald und Chain.

2 g 6-Aethoxy-4-chlor-chinaldin wurden mit 20 g Hydrazinhydrat 5 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich zwei Schichten gebildet. Die untere erstarrte bald, wurde in verd. Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt. Die Ausbeute betrug 1,8 g.

Die Substanz löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und heißem Benzol, schwerer in kaltem Benzol, Aether, heißem Wasser und heißem Ligroin, schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroin.

Die Reinigung gelang am besten durch Umkrystallisieren aus Wasser, wobei ungelöste, geschmolzene Substanz die Verunreinigungen absorbierte. Man erhält so lange Nadeln, die bei 116—117° schmelzen.

0,1362 g Sbst.: 0,3298 g CO_2, 0,0875 g H_2O. —
0,0966 g Sbst.: 17,05 ccm N (22° 750 mm).
$C_{12}H_{15}ON_3$. Ber. C 66,33, H 6,96, N 19,35.
Gef. C 66,04, H 7,19, N 19,64.

Aus der konz. Lösung der Substanz in verd. Salzsäure fallen mit wässriger Kupfersulfat-Lösung grüngoldne Kryställchen aus, die sich in Alkohol schwer lösen.

Durch Eindampfen der wässrig salzsauren Lösung erhielt ich ein salzsaures Salz, das sich aus verd. Salzsäure umkrystallisieren läßt. Man erhält es daraus in verfilzten Nadeln. Seine Lösung in heißem Wasser trübt sich beim Erkalten; aus heißem

Eisessig fällt es in kleinen Krystallen, die sich in Aether nicht lösen.

Beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und Diamin fällt ein Pikrat aus; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in gelben Prismen, die sich bei 200° zersetzen.

6-Aethoxy-azimido-chinaldin I.

1 g 6-Aethoxy-diamino-chinaldin wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt. Es schied sich sofort ein weißer Stoff aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Trockenschrank schmolz er bei 212°, wurde sofort wieder fest und zersetzte sich dann von 270° an. Die Ausbeute betrug 0,9 g.

Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol und Aether, schwer in verd. Natronlauge, Wasser und Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man sie in glänzenden Blättchen, die sich im Schmelzpunktsapparat wie das Rohprodukt verhalten.

0,1335 g Sbst.: 0,3083 g CO_2, 0,0659 g H_2O. —
0,1010 g Sbst.: 21,9 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{12}H_{12}ON_4$. Ber. C 63,13, H 5,31, N 24,55.
Gef. C 62,98, H 5,52, N 24,28.

Der Stoff ist in kalter konz. Salzsäure löslich. Beim Verdünnen mit Wasser fällt die unveränderte freie Base wieder aus. Kocht man mit Salzsäure, so setzt unter Gelbfärbung die Umlagerung in dem im Folgenden beschriebenen Körper ein.

6-Aethoxy-azimido-chinaldin II.

6-Aethoxy-azimido-chinaldin I wurde eine halbe Stunde lang in konz. Salzsäure gekocht, zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert und mit Natronlauge eben alkalisch gemacht. Nach nochmaligem Filtrieren konnte ich aus dem Filtrat den neuen Stoff mit Essigsäure als freie Base fällen. Die Umlagerung gelingt so quantitativ.

Die Substanz löst sich schwer in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Eisessig. Durch Umkrystallisieren aus letzterem Lösungsmittel erhält man sie in ganz schwach gelbgrünen Prismen, die sich oberhalb 292° zersetzen.

0,1260 g Sbst.: 0,2925 g CO_2, 0,0654 g H_2O. —
0,1200 g Sbst.: 26,0 ccm N (19°, 754,3 mm).

$C_{12}H_{12}ON_4$. Ber. C 63,13, H 5,31, N 24,55.
Gef. C 63,31, H 5,81, N 24,63.

Ein salzsaures Salz gewann ich durch Eindampfen von 6-Aethoxy-azimido-chinaldin I mit alkoholischer Salzsäure. Es bildet gelbe Kryställchen, die sich bei 265° zersetzen und in Wasser schwer löslich sind. Beim Versuch sie aus Alkohol umzukrystallisieren, erhält man die freie Base. Aus verd. Salzsäure oder Eisessig ist das Salz dagegen gut umkrystallisierbar. Man erhält es so in kleinen Nadeln.

Eine Probe des salzsauren Salzes wurde mit verd. Natronlauge gekocht. Sie ging dabei unter Gelbfärbung in Lösung, und beim Erkalten kamen fast weiße Nadeln des Natriumsalzes heraus, die sich beim Trocknen an der Luft gelb färbten. In Wasser sind sie leicht löslich.

Worauf die merkwürdige Erscheinung zurückzuführen ist, daß das Salz aus gelber Lösung farblos ausfällt, um an der Luft seine Färbung wieder zu gewinnen, konnte ich nicht feststellen.

3-4-Diamino-chinaldin.

Salzsaures 3-4-Diamino-chinaldin wurde von Conrad und Limpach[1]) durch Reduktion von 3-Nitro-4-amino-chinaldin mit Zinn und Salzsäure und Entzinnen mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Da mir diese Methode unbequem zu sein schien, arbeitete ich nach folgendem Verfahren:

2,9 g 3-Nitro-4-amino-chinaldin wurden mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt; das salzsaure Salz schied sich aus. Dann wurde mit 10,5 g in 10 ccm konz. Salzsäure gelöstem Zinnchlorürs eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich ein gut krystallisiertes, braunes Salz ausgeschieden, das in Wasser leicht löslich war. Es wurde abdekantiert, mit wenig Wasser gewaschen, schließlich darin gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingedampft. Das so erhaltene salzsaure Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an kleinen, gelben Kryställchen betrug 0,7 g.

[1]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **21**, 1983 (1888).

Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Salzes mit starker Natronlauge fällt die freie Base in schönen, weißen Nadeln aus. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Aether und schwer in Ligroin. Beim Stehen an der Luft zieht sie Kohlensäure an und schäumt dann beim Versetzen mit Salzsäure auf. Eine Reindarstellung der Base gelang mir nicht. Ihr Schmelzpunkt liegt aber jedenfalls über 200°, also fast 100° höher als der des Marckwaldschen Diamins.

Das salzsaure Salz fällt aus der Lösung der Base in Alkohol auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure in kleinen Kryställchen aus. Ein durch Eindampfen der Base mit wässriger Salzsäure erhaltnes Produkt war bei 300° noch kaum zersetzt. In konz. Salzsäure ist es schwer löslich. Wie schon bei der Darstellung erwähnt, läßt es sich aus Alkohol umkrystallisieren und ist in Wasser leicht löslich. Chlor- und Stickstoffbestimmung ergaben folgende auf die von Conrad und Limpach angegebene Formel $C_{10}H_{12}N_3Cl$ stimmende Werte:

0,0988 g Sbst.: 0,0168 g Cl. —
0,0960 g Sbst.: 17,4 ccm N (22°, 757,0 mm).
$C_{10}H_{12}N_3Cl$. Ber. Cl 16,94, N 20,04.
Gef. Cl 17,00, N 20,37.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Diamins mit alkoholischer Pikrinsäure fiel das Pikrat in intensiv braunen Kryställchen aus. Es schmolz bei 225° unter Schwarzfärbung; das Pikrat des Marckwaldchen Diamins schmilzt bei 130°.

Eine Probe des salzsauren Salzes wurde mit Eisessig übergossen, wobei es nicht in Lösung ging, und etwas Natriumnitrit, in Wasser gelöst, zugesetzt. Unter lebhafter Reaktion ging jetzt sofort alles in Lösung. Beim Erkalten, Verdünnen und Neutralisieren und auch auf Zusatz von starker Kalilauge konnte ich keine Fällung erhalten.

3-Amino-chinaldin.

Durch Beckmannsche Umlagerung des 3-Acetyl-oxims des Chinaldins zum 3-Acetyl-amino-chinaldin und Verseifen des letzteren hatte Stark[1]) das 3-Amino-chinaldin gewonnen. Ich konnte es auf folgende Weise darstellen:

40 g Zinnchlorür wurden mit 100 ccm Eisessig übergossen; dann wurde bis zur Lösung Salzsäuregas eingeleitet.

[1]) O. Stark B. **40**, 3429 (1907).

In die berechnete Menge dieser Lösung wurde 4-Chlor-3-nitro-chinaldin[1]) eingetragen, das größtenteils gleich in Lösung ging. Das warmgewordene Reaktionsgemisch ließ nach einigen Minuten ein hellgelbes Salz fallen, das nach kurzem Stehen abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wurde. Es schmilzt nach dem Trocknen bei 252° unter Zersetzung und läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Es wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert, das Filtrat alkalisch gemacht und die siedende Lösung nochmals filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das 3-Amin in gelblichen Nadeln ab, die bei 157—159° schmelzen.

Die Eigenschaften der von mir erhaltenen Substanz entsprechen denen des von Stark[2]) beschriebenen 3-Amins. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Aether, Ligroin und Wasser. Sie ist schwach gelb gefärbt und krystallisiert aus Ligroin in glänzenden Blättchen, aus Aether in derben Prismen, aus Wasser in langen, dünnen Nadeln.

0,1077 g Sbst.: 16,7 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. N 17,71.
Gef. N 17,33.

Das salzsaure Salz läßt sich aus der Lösung der Base in Alkohol mit alkoholischer Salzsäure fällen. — In verd. wässriger Salzsäure löst sich das Amin zunächst, dann trübt sich die Lösung unter Ausscheidung des Salzes. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Die verd. wässrigen und alkoholischen Lösungen zeigen eine sehr starke violette Fluoreszenz.

Bei Zugabe von alkoholischer Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung des Amins krystallisiert das Pikrat in sehr schönen, goldgelben, glänzenden Blättchen. Ich erhielt es auch nach Stark aus der schwach essigsauren Lösung der Base mit wässriger Pikrinsäure. Es zersetzte sich bei 228°.

Das Acetylderivat wurde nach Stark durch Kochen der Base mit Essigsäure-anhydrid dargestellt. Die Ausbeute war sehr schlecht. Durch Umkrystallisieren aus Aether erhielt ich feine, weiße Nadeln, die bei 163—164° schmelzen und sich in Eisessig und Wasser leicht lösen. Die verd. salzsaure Lösung zeigte nach mehrtägigem Stehen geringe Fluorenszenz.

Stark gibt für den Schmelzpunkt des Amins 159—160°, für den Zersetzungspunkt des Pikrats 235°, für den Schmelzpunkt

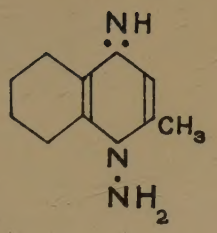
[1]) M. Conrad u. L. Limpach, B. **21**, 1981 (1888); vergl. S. 8 dieser Arbeit.
[2]) O. Stark, B. **40**, 3429 (1907).

des Acetylderivats 164° an. Er beschreibt auch die starke Fluoreszenz der verdünnt salzsauren Lösung.

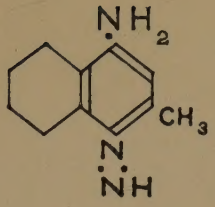
Bei der Reindarstellung des Amins hatte ich anfangs einige Schwierigkeiten zu überwinden. Filtriert man nämlich die Reaktionslösung aus 1,9 g rohem Chlor-nitro-chinaldin vom Schmelzpunkt 85° erst nach eintägigem Stehen, so erhält man durch Ausäthern der stark alkalischen Lösung des Salzes 0,5 g eines bei 140—156° schmelzenden Produkts, das sich auch durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht zerlegen läßt.

Zum reinen Amin gelangte ich jedoch, als ich, wie bei der Darstellung beschrieben, nach nur kurzem Stehen das ausgeschiedne Salz abfiltrierte.

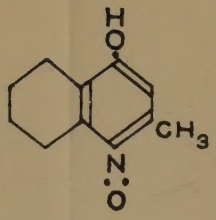
Das Filtrat dieses aus der Eisessig-Zinnchlorür-Lösung ausgeschiednen Salzes ließ nach langem Stehen noch etwas braunes Salz fallen. Dieses wurde in Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und aufgekocht. Beim Filtrieren blieb ein schwarzes Oel auf dem Filter; aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten sehr wenige, glänzende Blättchen eines Stoffes aus, der bei 135° schmilzt. Ich habe ihn nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich verursachte diese Substanz die Schmelzpunktsdepression bei dem zuerst erhaltnen Amin.



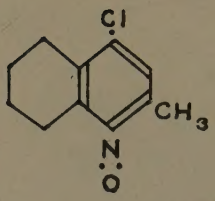
1 a



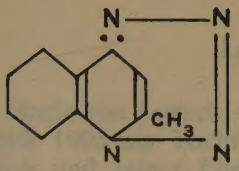
b



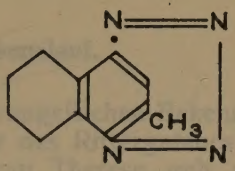
c



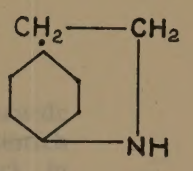
d



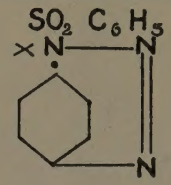
2 a



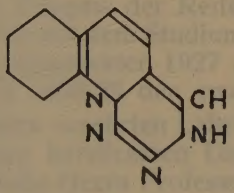
b



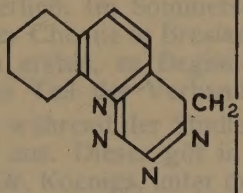
c



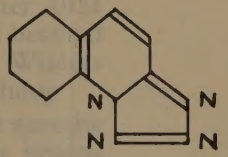
d



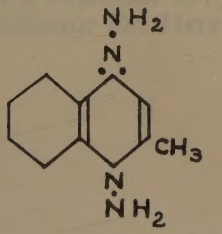
3 a



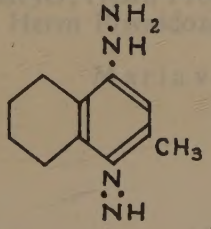
b



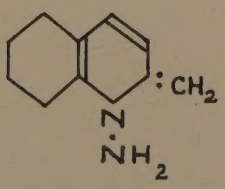
c



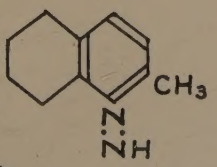
4 a



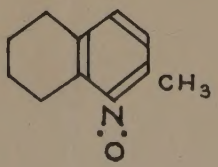
b



5 a



b



c

1	a	b	c
2	a	b	c
3	a	b	c
4	a	b	
5	a	b	c

Lebenslauf.

Ich, Maria von Loesch, evangelischen Bekenntnisses, wurde am 21. Juli 1905 als Tochter des Rittergutsbesitzers Heinrich von Loesch und seiner Ehefrau Therese, geb. von Schack, in Stephansdorf, Kr. Neumarkt, geboren. Nachdem ich im Elternhaus Privatunterricht empfangen hatte, besuchte ich von 1919 an die Auguste Viktoria-Schule zu Liegnitz, die ich Ostern 1924 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1924 begann ich mit dem Studium der Chemie in Breslau und bestand im Sommersemester 1927 den ersten, zu Beginn des Wintersemesters 1928/29 den zweiten Teil der Verbandsprüfung.

Meinen verehrten Lehrern während der Studienzeit spreche ich meinen herzlichsten Dank aus. Dieser gilt in ganz besonderem Maße Herrn Professor Dr. Koenigs, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, Herrn Professor Dr. Biltz, Herrn Professor Dr. J. Meyer, Herrn Professor Dr. Arndt, Herrn Professor Dr. Herz †, Herrn Privatdozenten Dr. Slotta.

Maria von Loesch.